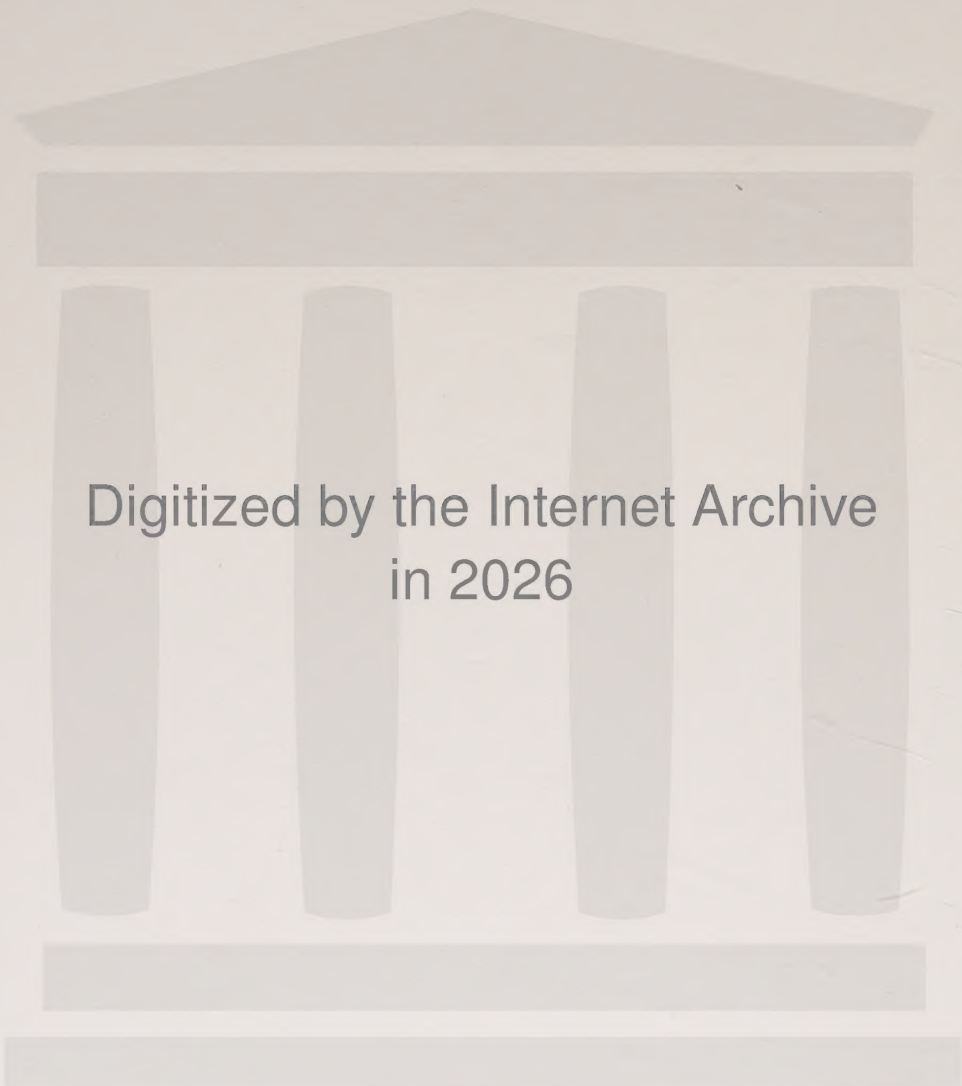
Diss Caen 1960

ACTION DU MONOCHLORURE ET DU BICHLORURE DE SOUFRE SUR QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES A MÉTHYLÈNE ACTIF

D. TH. VAN DER GRINTEN.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547014_0023

N° d'ordre : 43

T H E S E S

Présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de CAEN

pour obtenir
le DIPLOME de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de CAEN

par

Daniel Thomas VAN DER GRINTEN

Chem. Doctorandus

1ère Thèse - Action du monochlorure et du bichlorure de soufre sur quelques composés organiques à méthylène actif.

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté : La muscarine.

Soutenues le 1er Juillet 1960

JURY - M. N.LOZAC'H, Doyen, Président
M. J.VIALLE, Examinateur
M. J.M.CONIA, Examinateur.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1959-1960

PERSONNEL DE LA FACULTE

MM.	LOZAC'H	Doyen - Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique générale)
	APERY	Professeur (Calcul Différentiel et Intégral
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur - Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	LE ROUX	Professeur (Physique Appliquée)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	REY	Professeur sans chaire (Zoologie)
	PHAM	Professeur sans chaire (Mathématiques)
	MONIER	Professeur sans chaire (Minéralogie)
	GIACOMO	Professeur sans chaire (Physique)
	BINET	Professeur sans chaire (Botanique)
	CONIA	Professeur sans chaire (Chimie)
MM.	GRAFF	Maître de Conférences (Chimie)
	ROMANET	Maître de Conférences (Chimie)
	PAREYN	Maître de Conférences (Géologie)
	DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	DELLOUE	Maître de Conférences (Physique)
	CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
	NATAF	Maître de Conférences (Mathématiques)
	THUREAU	Maître de Conférences (Electronique)
	GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés.

A Monsieur le Professeur
J. VIALLE

A mon père

A MIEKE.

Le projet de compléter ma formation universitaire par la préparation d'un Doctorat à la Faculté des Sciences de CAEN est dû à Monsieur le Professeur VERKADE à Delft (PAYS BAS). Je lui suis hautement reconnaissant de m'avoir aidé à le réaliser.

L'intérêt personnel que m'a toujours témoigné Monsieur le Doyen LOZAC'H sera pour moi un souvenir précieux. Je le remercie de m'avoir introduit à la Faculté des Sciences, et d'avoir accepté, ainsi que Monsieur le Professeur, CONIA, d'examiner ce travail.

J'ai préparé ma thèse au laboratoire de Monsieur le Professeur VIALLE. Je lui exprime ma gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et je garderai un souvenir particulier du contact personnel que j'ai pu avoir avec lui.

Je remercie mes camarades et le personnel des divers services de leur amabilité et de leur collaboration.

J'exprime ma reconnaissance au GOUVERNEMENT FRANCAIS qui a bien voulu m'accorder une bourse.

Au moment de soutenir cette thèse, je tiens enfin à remercier tous ceux qui ont contribué à ma formation académique, MM. les Professeurs et Maîtres de Conférences de l'Université d'Etat d'UTRECHT (PAYS BAS) et particulièrement M. SALEMINK pour l'aide qu'il m'a toujours apportée.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

PARTIE THEORIQUE :

1 - Action du monochlorure de soufre sur quelques composés organiques à méthylène actif 3
1.1 - Essai de synthèse de dithiazolidine-1,2,3 ones-4 4
1.2 - Action du monochlorure de soufre sur quelques amides de l'acide acétylacétique 5
1.3 - Action du monochlorure de soufre sur l'acide malonique et quelques-uns de ses dérivés 7
1.4 - Autres dérivés du tétrathianne-1,2,4,5 cités dans la littérature 11

2 - Action du bichlorure de soufre sur quelques composés organiques à méthylène actif 11
2.1 - Réaction sur l'acétylacétanilide 12
2.2 - Réaction sur la dianilide malonique 12
2,3 - Réaction sur l'acide malonique 13
2.4 - Dithiétannes-2,3 décrits dans la littérature. 13

3 - Action successive du bichlorure puis du monochlorure de soufre sur deux amides de l'acide acétylacétique 14
3.1 - Réaction avec l'acétylacétanilide 15
3.2 - Réaction avec la p-toluidide de l'acide acétylacétique 15
3.3 - Composés décrits dans la littérature dont la structure dérive du trithiolanne-1,2,4 15

ETUDE DES SPECTRES INFRA-ROUGES DES PRINCIPAUX COMPOSES PREPARES 17

1 - Caractéristiques recherchées 17

2 - Résultats obtenus 18

PARTIE EXPERIMENTALE 30

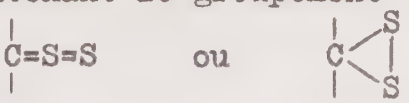
CONCLUSION 45

INDEX ; BIBLIOGRAPHIE

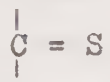
INTRODUCTION

L'action des dérivés chlorés du soufre, monochlorure S_2Cl_2 et bichlorure SCl_2 sur des corps organiques à $-CH_2-$ actif a été étudiée par un certain nombre d'auteurs : ANGELI et MAGNANI (1), BUCHKA et SPRAGUE (15), COMBES (20), DELISLE (21), MAGNANI (47), VAILLANT (63) et enfin et particulièrement NAIK et ses collaborateurs (50, 51, 52, 53, 54, 57). Les produits obtenus sont en général des sulfures, des polysulfures ou plusieurs de ces composés.

Toutefois dans le cas particulier d'amides d'acides β-cétoniques plus ou moins substituées sur l'azote, NAIK pense avoir obtenu des composés d'un type différent qui seraient d'après lui des "dithiocétones" contenant le groupement



(obtenues par l'intermédiaire du monochlorure S_2Cl_2) et des thiocétones contenant le groupe



(obtenues par l'intermédiaire du bichlorure SCl_2).

Nous avons repris l'étude de ces composés dont la structure n'était pas établie avec certitude et nous montrerons que les "dithiocétones" de NAIK sont en réalité des dérivés du tétrathianne-1,2,4,5 et que ses thiocétones sont probablement des dérivés du dithiétanne-1,3. Nous décrirons également la préparation par action successive du monochlorure et du bichlorure de soufre sur des composés à méthylène actif, de composés contenant le cycle trithiolanne-1,2,4.

L'exposé théorique qui suit comporte trois parties :

1 - Action du monochlorure de soufre sur des composés à méthylène actif.

2 - Action du bichlorure de soufre sur des composés à méthylène actif.

3 - Action successive du monochlorure et du bichlorure de soufre sur des composés à méthylène actif.

Nous donnons en annexe les spectres dans l'infra-rouge des principaux corps préparés, en essayant d'interpréter certaines de leurs analogies ou de leurs différences.

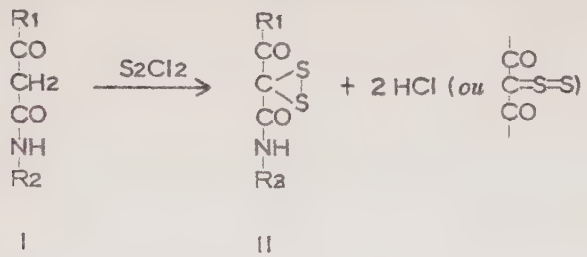
* *

*

PARTIE THEORIQUE

1. ACTION DU MONOCHLORURE DE SOUFRE SUR QUELQUES COMPOSES ORGANIQUES A METHYLENE ACTIF

D'après NAIK (50, 52, 53) le monochlorure de soufre réagit sur les amides d'acides β-cétoniques selon le schéma ci-dessous :



I II

Il donne aux composés de structure (II) le nom de dithiocétones et justifie leur structure par les arguments suivants (50) :

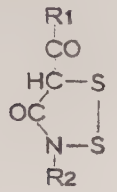
a) la réaction se fait, d'après ses observations, en une seule étape.

b) elle nécessite la présence dans l'amide de départ de deux atomes d'hydrogène mobiles : lorsque l'un d'eux est substitué par un groupe méthyle on obtient un disulfure.

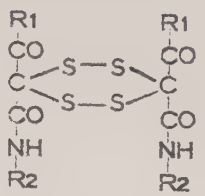
c) les produits obtenus en dégradant les dithiocétones par le brôme, la potasse ou le sulfure acide de potassium sont compatibles avec cette structure.

NAIK (50) remarque cependant que lorsque l'atome d'azote de l'amide (I) est complètement substitué, il obtient un disulfure. Cette observation permet de penser que la formation des "dithiocétones" fait intervenir l'atome d'hydrogène porté par l'azote dans l'amide de départ et que ces composés sont des dithiazolidine-1,2,3 ones-4 (III).

On peut également penser que les dithiocétones de NAIK résultent de la condensation de deux molécules de monochlorure de soufre et de deux molécules d'amide (I) donnant un dérivé du tétrathianne-1,2,4,5 de structure (IV).



III



IV

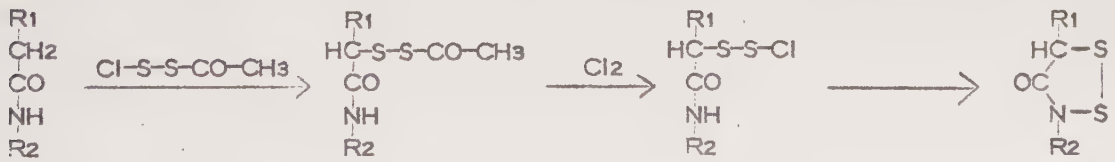
Des structures moins habituelles comportant en particulier des enchaînements ramifiés de soufre tels que

ou

semblent peu probables à la suite des travaux de FEHER (24) et KOCH (43).

1.1 - Essai de synthèse de dithiazolidine-1,2,3 ones-4.

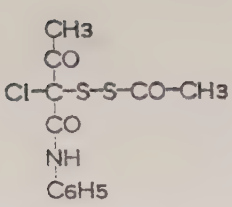
Nous avons envisagé d'abord la possibilité d'une structure (III). Le composé obtenu par NAIK (50) à partir de l'acétylacétanilide aurait été, dans ces conditions, l'acétyl-5 phényl-3 dithiazolidine-1,2,3 one-4 (VI, $R_1 = CH_3CO$, $R_2 = C_6H_5$). Nous avons essayé d'en faire la synthèse selon le schéma suivant :



V

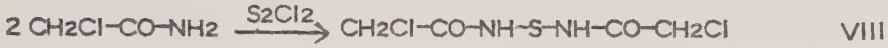
VI

Par action du chlorodisulfure d'acétyle sur l'acétylacétanilide nous avons pu préparer l'acétylbithio-2 oxo-3 butyranilide (V, $R_1 = CH_3CO$, $R_2 = C_6H_5$). L'action du chlore, à froid, sur ce composé n'a pas conduit, comme il semble habituel (11), à la coupure de la liaison S-$COCH_3$, mais a donné un composé chloré qui est probablement l'acétylbithio-2 chloro-2 oxo-3 butyranilide (VII). Une nouvelle action du chlore sur l'anilide (VII) n'a pas donné de résultat.



VII

Le chlorodisulfure d'acétyle ne réagit pas avec l'acétanilide ni avec la chloracétamide. Le monochlorure de soufre réagit bien avec la chloracétamide mais en donnant la N, N'-thiobis-(chloracétamide) (VIII). Cette réaction est déjà décrite (36, 55) et la masse moléculaire du produit obtenu, déterminée par cryoscopie est en accord avec cette structure.



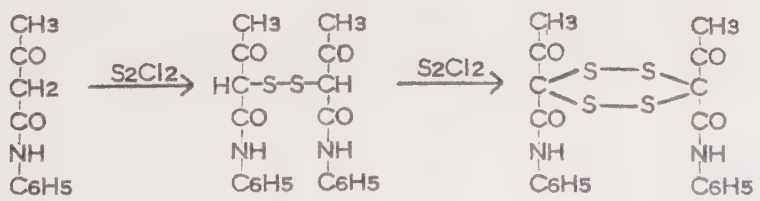
VIII

1.2 - Action du monochlorure de soufre sur quelques amides de l'acide acétylacétique.

Nous avons repris les expériences effectuées par NAIK sur l'anilide et sur l'ortho et la paratoluidide de l'acide acétylacétique.

1.21 - Réaction avec l'acétylacétanilide.

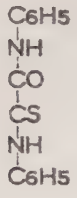
En procédant selon ses indications (52) dans le benzène à chaud on obtient, avec un faible rendement, un produit (X) de formule $C_{20}H_{20}N_2O_4S_4$ fondant à 170-177° avec décomposition. En modifiant les conditions expérimentales, il est possible d'isoler un composé intermédiaire (IX) de formule $C_{20}H_{22}N_2O_4S_2$ fondant à 154°. Le dérivé (IX) peut être obtenu en effectuant la réaction soit dans l'éther soit dans le benzène à 40°. Repris par le monochlorure de soufre dans le benzène à l'ébullition il conduit au composé (X). La comparaison des spectres infra-rouges de l'acétylacétanilide et des produits (IX) et (X) montre qu'il reste des atomes d'hydrogène en α de la fonction amide dans (IX) et qu'il n'y en a plus dans (X). On peut donc admettre que la réaction s'effectue selon le schéma suivant :



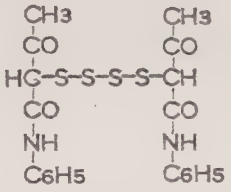
IX X

Le composé (IX) est la bithio-2,2'bis (oxo-3 butyranilide) et (X) la diacétyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxanilide-3,6. La stéréochimie de ce dernier corps n'a pas été étudiée.

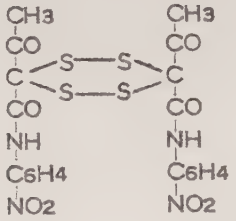
Le disulfure (IX) ne réagit pas sur l'aniline. Le tétrathianne (X) au contraire, est dégradé par chauffage dans l'aniline, en donnant au moins deux produits : la dianilide de l'acide thio-oxalique (XI) et la quaterthio-2,2'bis-(oxo-3 butyranilide) (XII). Il est difficile de suggérer un mécanisme pour cette dégradation. Le disulfure (IX), qui ne réagit pas sur l'aniline n'est pas un intermédiaire entre (X) et (XI), mais nous avons vérifié qu'en chauffant (IX) dans l'aniline en présence de soufre, on obtient le tétrasulfure (XII). Cet allongement des chaînes sulfurées a déjà été signalé à propos d'autres sulfures et polysulfures par ASINGER et Coll. (3), HOLMBERG (34) et dans le traité de HOUBEN-WEYL (35).



XI



XII

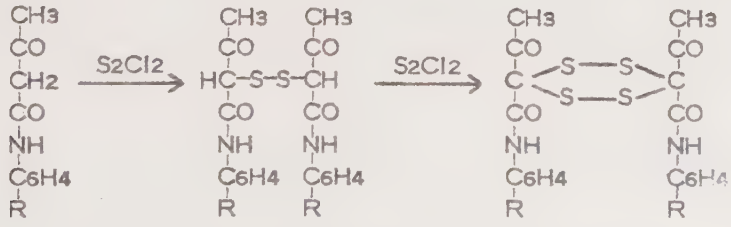


XIII

Traité par l'acide nitrique, le tétrathianne (X) conduit à un dérivé dinitré (XIII) bien cristallisé. NAIK (52) indique que la nitration de (X) donne un dérivé tétranitré, mais en se basant sur des résultats d'analyses effectuées sur un produit brut.

1.22 - Réaction avec l'ortho et la paratoluidide de l'acide acétylacétique.

Les résultats obtenus sont analogues à ceux que nous venons de décrire ; toutefois l'obtention de produits purs est difficile dans le cas de l'o-toluidide.



XIV R = *o*-CH3 XV R = *o*-CH3

XVI R = *p*-CH3 XVII R = *p*-CH3

L'étude des spectres infra-rouges montre également que les dérivés (XIV) et (XVI) sont des composés β-dicarbonylés énolisables alors que les dérivés (XV) et (XVII) n'ont plus d'hydrogène mobile.

1.23 - Comparaison des composés (X), (XV), (XVII) et des dithiocétones de NAIK.

Les composés (X), (XV), (XVII) ont même composition centésimale que les "dithiocétones" ; leur masse moléculaire est double, mais NAIK n'avait effectué aucune détermination de masse moléculaire sur les produits qu'il avait préparés. Les points de fusion que nous avons déterminés sont assez différents de ceux que donne NAIK pour les"dithiocétones" correspondantes.

	(X)	(XV)	(XVII)
Dithiocétone (NAIK)	125° (déc.)	167° (déc.)	120-140° (déc.)
Tétrathianne (présent travail)	170-177° (déc.)	170-185° (déc.)	180-188° (déc.)

C'est en raison de ces différences, et de l'existence possible d'isomérie cis-trans pour les composés (X), (XV) et (XVII) que nous avons fait varier les conditions expérimentales, pour retrouver des produits ayant les points de fusion indiqués par NAIK. Malgré de nombreux essais, nous avons toujours obtenu avec des rendements variables les composés (X), (XV) ou (XVII). La purification de ces corps est difficile, et il est important de partir d'un produit brut aussi pur que possible. Or les conditions expérimentales utilisées par NAIK sont,à ce point de vue, défavorables, et il est probable que ses dithiocétones sont en réalité des tétrathiannes (X), (XV) ou (XVII) dont la purification n'était pas terminée.

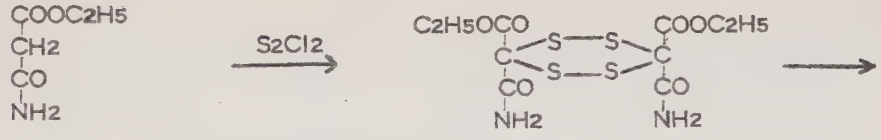
1.3 - Action du monochlorure de soufre sur l'acide malonique et quelques-uns de ses dérivés.

1.31 - Réaction avec l'éthoxycarbonylacétamide.

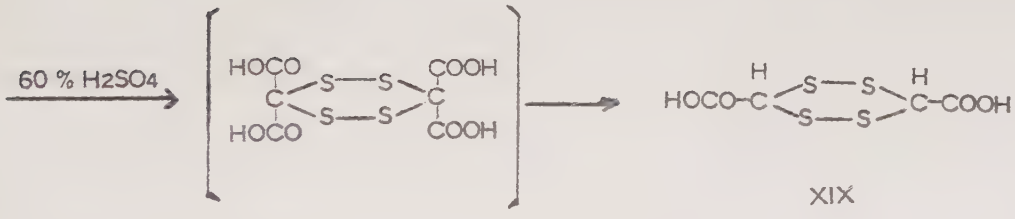
Cette réaction a été étudiée car elle devait donner un dérivé simple du tétrathianne-1,2,4,5.

En opérant dans le benzène à l'ébullition on obtient avec un rendement faible un produit (XVIII) de formule $C_{10}H_{14}N_2O_6S_4$. Le même corps est préparé avec un meilleur rendement lorsqu'on effectue la réaction dans l'éther.

Nous avons pu le dégrader par la méthode de Bouveault ou plus simplement par action d'acide sulfurique à 60 °/₀ à chaud d'après (38). Le résultat de cette dégradation est un acide (XIX) de formule $C_4H_4O_4S_4$ contenant deux groupes $-CO_2H$. Nous avons pu l'obtenir directement par action du monochlorure de soufre sur l'acide malonique ; il s'agit donc de l'acide tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxylique-3,6 (XIX) et l'action du monochlorure de soufre sur l'éthoxycarbonylacétamide conduit à la bis-éthoxycarbonyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxamide-3,6 (XVIII).



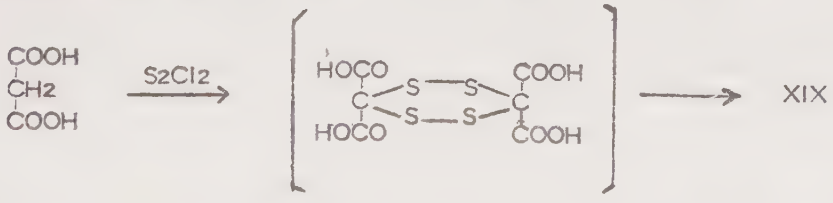
XVIII



XIX

1.32 - Réaction avec l'acide malonique.

La réaction est effectuée dans l'éther en présence de fer et dure plusieurs jours ; elle conduit au diacide (XIX) :



La présence de fer semble la favoriser et ce détail a été découvert pendant un essai au cours duquel l'enveloppe de verre d'un barreau agitateur aimanté s'était brisée. En absence de fer la réaction conduit à un produit ayant même formule que l'acide (XIX), mais qui est insoluble dans l'éther et dans l'acétate d'éthyle et dont le point de fusion est légèrement plus élevé. Il s'agit peut-être des deux isomères cis-trans possibles, mais ce problème n'a pas été résolu.

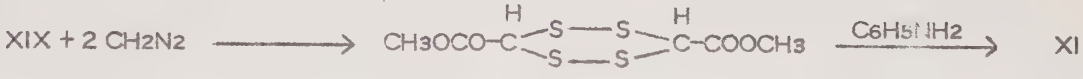
Nous avons essayé de préparer l'acide (XIX) par d'autres méthodes mais sans résultat.

C'est ainsi que nous n'avons pas pu l'obtenir par action du disulfure de sodium sur le dichloracétate de sodium. L'acide bithiodiacétique ne réagit pas sur le monochlorure de soufre. Le résultat négatif de ce dernier essai montre cependant que la décarboxylation qui doit intervenir au cours du passage de l'acide malonique au diacide (XIX) se produit après la formation du cycle tétrasulfuré.

1,33 - Préparation et propriétés de quelques dérivés simples de l'acide (XIX)

La purification de l'acide (XIX) par cristallisation est assez difficile, c'est pourquoi nous avons préparé deux de ses dérivés simples qui auraient pu cristalliser plus facilement que l'acide lui-même.

Son ester méthylique (XX) a été obtenu par action du diazométhane, mais n'a pu être purifié. L'action de l'ester brut, qui est un liquide sirupeux, sur l'aniline, ne conduit pas à l'anilide, mais à un produit de dégradation, la thiooxalanilide (XI) déjà obtenue par action du composé (X) sur l'aniline. Le même produit (XI) sera d'ailleurs retrouvé ultérieurement par dégradation de la dianilide de l'acide (XIX).



XX

Cette dianilide n'a pas pu être préparée par la méthode habituelle qui consiste à passer de l'acide à son chlorure par action du chlorure de thionyle, puis à traiter le chlorure d'acide par l'aniline. Cette suite de réactions, effectuée sur l'acide (XIX) nous a donné un produit de formule $C_{16}H_{14}N_2O_2S_3$ auquel nous attribuons la structure (XXI) de la trithiolanne-1,2,4 dicarboxanilide-3,5. L'insolubilité de ce corps n'a pas permis de

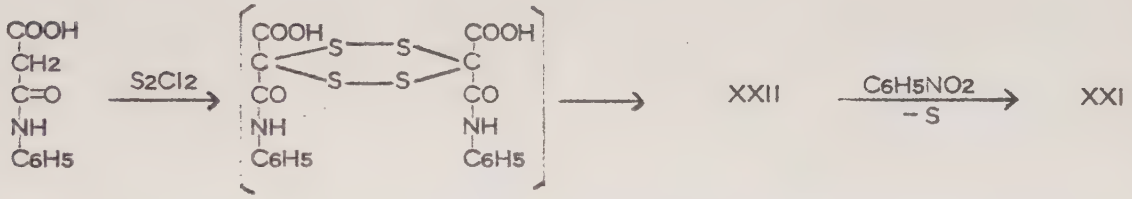
XXII XXI

déterminer sa masse moléculaire. Il est accompagné dans le mélange réactionnel d'une certaine quantité d'anilide (XI). Nous avons vérifié que le composé (XXI) était différent de la terthiodiacétanilide (XXIII) obtenue par synthèse et qui conduit à des résultats analytiques voisins.

$$C_6H_5NHCO-CH_2SH \xrightarrow{SCl_2} C_6H_5NH-CO-CH_2-S-S-S-CH_2-CO-NH-C_6H_5$$

XXIII

Pour obtenir l'anilide de l'acide (XIX) nous avons fait réagir le monochlorure de soufre sur la monoanilide de l'acide malonique. Cette réaction conduit à un composé (XXII) de formule $C_{16}H_{14}N_2O_2S_4$ qui perd facilement un atome de soufre, par exemple



par cristallisation dans le nitrobenzène, pour donner le trithiolane (XXI) décrit plus haut. Nous avons vérifié que l'anilide (XXII) était bien différente de la quaterthiodiacétanilide (XXIV) obtenue par synthèse et qui conduit à des résultats analytiques

$$C_6H_5NH-CO-CH_2SH \xrightarrow{S_2Cl_2} C_6H_5NH-CO-CH_2-S-S-S-S-CH_2-CO-NHC_6H_5$$

XXIV

voisins. La bithiodiacétanilide enfin ne réagit pas sur le monochlorure de soufre et ceci montre que la décarboxylation intervient ici encore après la formation du cycle tétrasulfuré.

Un essai de préparation d'un anhydride par chauffage du diacide (XIX) dans l'anhydride acétique n'a pas donné de résultat.

1.34 - Action du monochlorure de soufre sur la diamide malonique.

NAIK (51) indique qu'il n'a observé aucune réaction entre ces deux produits. En poursuivant la réaction pendant plusieurs jours, nous avons isolé un composé fondant vers 212° et peu soluble dans les solvants usuels. La purification de ce corps est difficile et nous n'avons pas pu obtenir d'analyse satisfaisante.

1.4 - Autres dérivés du tétrathianne-1,2,4,5 cités dans la littérature.

Nous n'avons pas réexaminé systématiquement toutes les "dithiocétones" décrites par NAIK, mais il est probable que les mêmes conclusions seraient valables, en particulier pour les dérivés obtenus à partir de la bis-éthylamide malonique et de la dianilide malonique auxquels on doit attribuer les formules $C_{14}H_{24}N_4O_4S_4$, $C_{30}H_{24}N_4O_4S_4$ et non $C_7H_{12}N_2O_2S_2$, $C_{15}H_{12}N_2O_2S_2$.

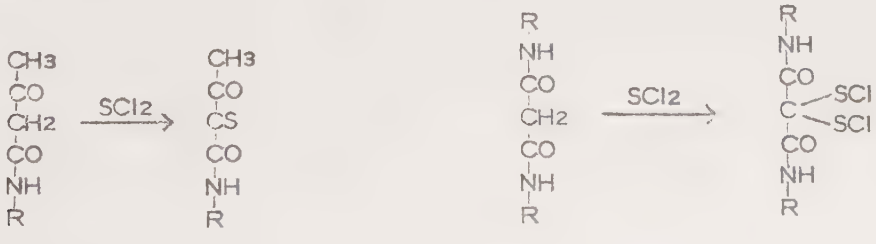
D'autres composés contenant cet hétérocycle ont été décrits par BLOCH et coll. (10), FASBENDER (23), KNOTT (42), mais leur structure est assez mal établie. CLAIRNS a obtenu récemment par oxydation du triméthyl-3,5,5 hexane dithiol-1,1 un produit difficile à purifier, pour lequel les résultats d'analyse correspondent à la formule $(C_9H_{18}S_2)_{2,4}$. Il s'agit peut-être d'un tétrathianne.

Plusieurs études ont été consacrées au cours de ces dernières années à l'action simultanée du soufre, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac ou d'une amine sur des cétones. Cette réaction conduit à des dérivés tétraalcoylés du tétrathianne-1,2,4,5 et paraît être assez générale : ASINGER et THIEL (2), FREDGA (26), MAGNUSSON (48).

Signalons enfin que nous avons trouvé une publication de BARONI (5) consacrée à l'étude de l'action du monochlorure de sélénium Se_2Cl_2 sur la dianilide malonique. Il est probable que le corps ainsi obtenu n'est pas la disélénocétone, mais bien un dérivé du tétrasélénanne-1,2,4,5.

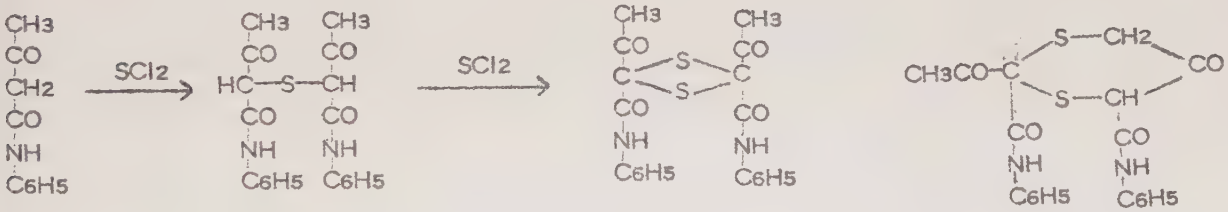
2. ACTION DU BICHLORURE DE SOUFRE SUR QUELQUES COMPOSES ORGANIQUES A METHYLENE ACTIF.

La réaction est, d'après NAIK (54, 57) différente selon la nature du produit de départ. Avec les amides de l'acide acétylacétique, elle suit le schéma A et se fait dans le benzène à froid. Avec les amides de l'acide malonique, il utilise un excès de bichlorure de soufre, et achève la réaction à chaud. Elle suit alors le schéma B.



2.1 - Réaction sur l'acétylacétanilide.

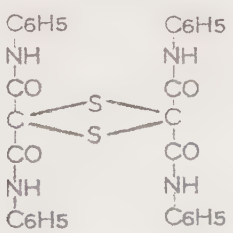
Par action d'une molécule de bichlorure de soufre sur deux molécules d'acétylacétanilide nous avons obtenu le monosulfure (XXV) de formule $C_{20}H_{20}N_2O_4S$, NAIK (56) l'avait déjà obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acétylacétanilide. En faisant réagir le bichlorure de soufre et l'acétylacétanilide en proportions équimoléculaires, nous avons préparé par l'intermédiaire de (XXV) un composé (XXVI) contenant deux atomes de soufre par molécule : $C_{20}H_{18}N_2O_4S_2$. Nous attribuons à ce dernier une structure contenant un cycle dithiétanne-1,3. Le point de fusion du composé (XXV) correspond à peu près à la valeur trouvée par NAIK (56), mais notre produit (XXVI) fond environ 20° plus bas que la thiocétone de NAIK (57). Le composé (XXVI) est certainement distinct du disulfure (IX) ainsi que le montrent les différences des points de fusion et des spectres infra-rouges. On peut envisager qu'il a la structure (XXVII) contenant un cycle dithianne-1,3 one-5, mais son spectre infra-rouge est mieux interprétable avec la structure (XXVI) de la diacétyl-2,4 dithiétanne-1,3 dicarboxanilide-2,4.



XXV XXVI XXVII

2.2 - Réaction sur la dianilide malonique.

Cette réaction est effectuée dans l'éther et en utilisant des quantités équimoléculaires de bichlorure de soufre et d'amide. On obtient un produit de formule brute $(C_{15}H_{12}N_2O_2S)n$ dont l'insolubilité n'a pas permis de déterminer la masse moléculaire. Toutefois, ce composé ne contient pas de chlore et nous lui attribuons la structure (XXVIII).



XXVIII

2.3 - Réaction sur l'acide malonique.

En utilisant le mode opératoire décrit au paragraphe 1-32 (le bichlorure de soufre remplaçant le monochlorure) on obtient un produit de réaction sirupeux qui dégage pendant plusieurs jours de l'acide chlorhydrique et noircit peu à peu. Il nous a été impossible d'en isoler un produit défini.

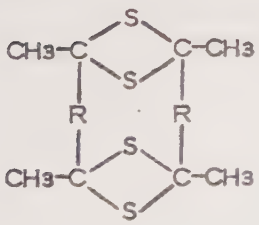
2.4 - Dithiétannes-1,3 décrits dans la littérature.

Nous pensons que les produits obtenus par action du bichlorure de soufre sur l'acétylacétanilide et l'anilide malonique sont des dérivés du dithiétanne-1,3. Ce n'est pas la première fois que cet hétérocycle est signalé, mais dans de nombreux cas son existence, initialement admise, a été discutée par la suite, puis rejetée. C'est pourquoi les structures que nous proposons devront être confirmées par une étude plus complète.

2.41 - Composés pour lesquels une structure dérivée du dithiétanne-1,3 paraît fausse.

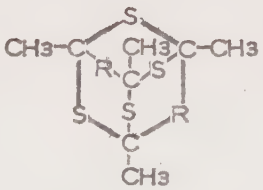
Le dimère de la thioacétone, préparé par action de P_2S_3 ou de P_2S_5 sur l'acétone et décrit par AUTENRIETH (4), BAUMANN et FROMM (6), KRETOV et KOMMISSAROV (44), WISLICENUS (66), n'a pas pu être retrouvé par BÖHME et coll. (12).

FREDGA a montré que les corps obtenus par BONGARTZ (13) et par FROMM et coll. (29, 30) par action du chlorure de zinc sur l'acide thioacétique (structure proposée XXIXa), ou par action de l'hydrogène sulfuré en présence d'acide chlorhydrique sur la diméthyl-3,3 pentanedione-2,4 (structure proposée XXIXb) étaient en réalité des composés ayant une structure du type adamantane (XXXa, XXXb).



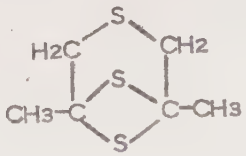
XXIX a R = S

XXIX b R = C(CH3)2

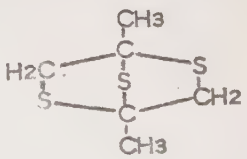


XXXa R = S

XXXb R = C(CH3)2



XXXI



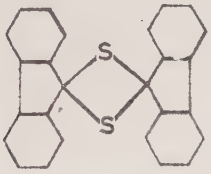
XXXII

Par action de l'hydrogène sulfuré en présence d'acide chlorhydrique sur la chloracétone BÖHME et coll. (12) ont obtenu un dérivé pour lequel ils proposent la structure (XXX), qu'il faut sans doute remplacer par (XXXII) (40).

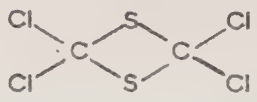
La présence du cycle dithiétanne-1,3 semble également douteuse dans les composés décrits par ENGLER (22), et FROMM (27, 28).

2.42 - Composés pour lesquels une structure dérivée du dithiétanne-1,3 paraît correcte.

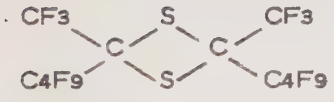
Le dimère de la thiofluorénone, obtenu par CAMPAIGNE et REID (17), a certainement la structure (XXXIII). RADTHKE (59) a préparé le dimère du thiophosgène qui est un dérivé (XXXIV) du dithiétanne-1,3 comme l'ont montré JONES et coll. (41). En faisant agir le sulfure de mercure HgS sur l'iodo-2 tridécafluorohéptane HAUPTSCHEIN et BRAID (33) ont obtenu le composé (XXXV) dont la structure paraît correcte.



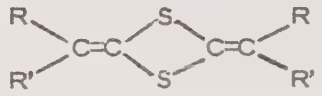
XXXIII



XXXIV



XXXV



XXXVI

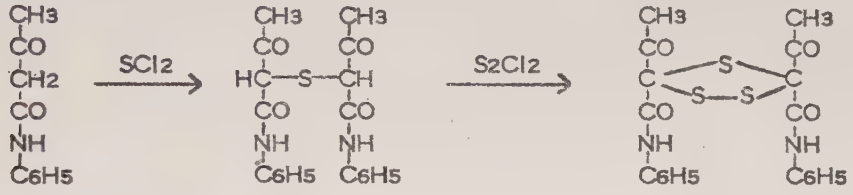
Citons enfin le groupe des désaurines de formule générale (XXXVI) (39, 45) dont la structure a été récemment confirmée par YATES et MOORE (68).

3. ACTION SUCCESSIVE DU BICHLORURE PUIS DU MONOCHLORURE DE SOUFRE SUR DEUX AMIDES DE L'ACIDE ACETYLACETIQUE.

Au cours des réactions effectuées sur l'acétylacétanilide, nous avons pu isoler le disulfure (IX) et le monosulfure (XXV), résultant de l'action d'une molécule de chlorure de soufre (S_2Cl_2 ou SCl_2) sur deux molécules d'anilide. Ceci nous donne la possibilité de faire réagir successivement le bichlorure de soufre, puis le monochlorure sur l'acétylacétanilide, ou les toluidides analogues.

3.1 - Réaction avec l'acétylacétanilide.

En traitant une molécule d'acétylacétanilide par une demie molécule de bichlorure de soufre, dans le benzène à température ordinaire, puis après cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, par une demie molécule de monochlorure de soufre, à chaud, on obtient un composé (XXXVII) de formule $C_{20}H_{18}N_2O_4S_3$ qui est la diacétyl-3,5 trithiolanne-1,2,4 dicarboxanilide-3,5.

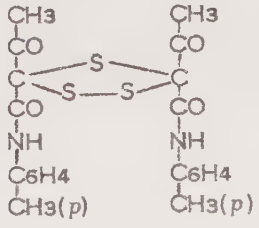


XXV XXXVII

En effectuant d'abord la réaction avec le monochlorure de soufre, on obtient le disulfure (IX) qui ne réagit pas sur le bichlorure pour donner (XXXVII).

3.2 - Réaction avec la p-toluidide de l'acide acétylacétique.

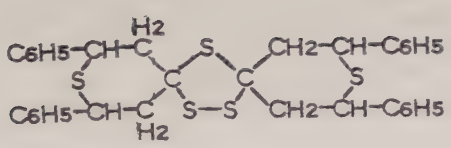
On obtient de même la diacétyl-3,5 trithiolanne-1,2,4 di-(p-méthyl carboxanilide) (XXXVIII) qui est toutefois plus difficile à isoler que (XXXVII).



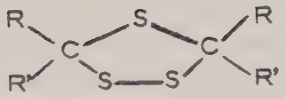
XXXVIII

3.3 - Composés décrits dans la littérature dont la structure dérive du trithiolanne-1,2,4.

FROMM (27) a obtenu le composé (XXXIX) par action de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac sur la dibenzylidène acétone. Récemment ASINGER et coll. (2, 3) a obtenu des dérivés alcoylés du trithiolanne-1,2,4 par action simultanée du soufre, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac ou d'une amine sur des cétones.



XXXIX



XL

MAGNUSSON (49) signale des résultats analogues. L'oxydation lente des thiocétones aromatiques conduit enfin aux "trithioozonides" de structure (XL) [BOURDON (14), CAMPAIGNE et RAID (16, 17), SCHÖNBERG et coll. (60), STAUDINGER et FREUDENBERGER (61)].

* *

*

ANNEXE

ETUDE DES SPECTRES INFRA-ROUGES DES PRINCIPAUX COMPOSES PREPARES

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 21. L'échantillon est dispersé dans du bromure de potassium pulvérisé, et le mélange obtenu comprimé à la presse.

1. CARACTERISTIQUES RECHERCHEES.

Les produits étudiés sont en général des amides, et plus particulièrement des anilides ou toluidides β-cétoniques contenant un ou plusieurs atomes de soufre.

1.1 - Liaisons -C-S- et -S-S- .

Les bandes caractéristiques de ces liaisons se trouvent à moins de 700 cm^{-1} (9), c'est à dire à la limite des possibilités de notre appareil. De plus, elles sont faibles et leur position est assez variable. Nous n'avons pas trouvé de relations entre les spectres des divers composés étudiés dans ce domaine.

1.2 - Carbonyle cétonique.

L'examen des bandes d'absorption caractérisant la fonction cétone a été très utile pour préciser les structures. On a décrit (7), dans le cas de composés β -dicarbonylés énolisables, un effet dit de "chélation conjuguée" qui se traduit par l'existence d'une bande d'absorption intense vers 1600 cm^{-1}. On interprète cette bande comme celle d'un carbonyle comportant une double liaison $\rangle C=O$ atténuée par résonance entre deux formes limites du type suivant :

Lorsque l'atome de carbone compris entre les deux carbonyles est complètement substitué, cet effet disparait et on retrouve les bandes d'absorption normales des carbonyles isolés.

Nous avons également relevé la position d'une bande assez intense se trouvant entre 1100 et 1200 cm^{-1}, et qui peut être attribuée au carbonyle. Elle disparait dans les spectres des composés énolisés.

1.3 - Fonction amide.

Le groupe -CO-N< peut introduire une ou deux bandes d'absorption.

La première, dite bande amide I et due au carbonyle, se trouve entre 1650 et 1700 cm^{-1} et se déplace assez peu en fonction du degré de substitution de l'azote.

La seconde, ou bande amide II, dont l'origine est encore discutée, a au contraire une position qui est caractéristique de la classe de l'amide. Pour les amides primaires, on la trouve vers 1620 cm^{-1}, pour les amides secondaires vers 1550 cm^{-1}. Elle n'existe pas dans le spectre d'une amide tertiaire (8). On peut donc déterminer en suivant cette bande si une réaction a modifié la classe d'une amide.

1.4 - Noyau benzénique.

L'existence de bandes bien définies et caractéristiques du degré de substitution, permet de déterminer si le noyau aromatique est attaqué au cours d'une réaction.

2. RESULTATS OBTENUS.

Le tableau suivant (voir p. 19) indique la position des bandes caractéristiques relevées dans les spectres d'un certain nombre de produits préparés au cours de ce travail. Nous les avons groupés en 3 familles dérivant de l'acétylacétanilide, de la p-toluidide et de l'o-toluidide de l'acide acétylacétique.

La comparaison des spectres à l'intérieur de chaque groupe permet de faire les remarques suivantes :

2.1 - Série dérivant de l'acétylacétanilide.

2.11 - Bandes dues aux carbonyles.

Dans le spectre de l'acétylacétanilide on observe deux bandes >C=O : l'une, vers 1715 cm^{-1}, est due au carbonyle de CH_3CO-, l'autre à 1670 cm^{-1} au carbonyle de l'amide. On ne trouve pas de bande CO vers 1600 cm^{-1}, bien que ce composé soit énolisable (la bande qui existe dans cette région est due au noyau aromatique). Ceci est en accord avec un travail de MEYER (49) qui a montré que l'acétylacétanilide est, à l'état cristallin, sous forme cétonique.

Dans le spectre du monosulfure (XXV) on trouve également deux bandes à 1715 cm^{-1} et 1650 cm^{-1}, mais il en apparait une

POSITION DES BANDES CARACTERISTIQUES RETENUES

(Toutes les bandes repérées sont fortes).

	(CH_3) CO	CO (NH)	C=O R–C C–O	CO NH (amide II)		CO
Acétylacétanilide	1715	1670	-	1550	750;690	1170
monosulfure XXV	1715	1650	1590	1550	755;690	-
disulfure IX	-	-	1580	1530	750;690	1230(?)
tétrasulfure XII	-	-	1580	1530	755;690	1230(?)
dithiétanne XXVI	1725	1650	-	1530	740;690	1175
trithiolanne XXXVII	1725	1675	-	1550	750;685	1175
tétrathianne X	1715	1675	-	1540	750;690	1175
anilide V	1700	-	1580	1550	745;685	1250(?)
anilide VII	1730	1665	-	1520	745;690	1180
Acétylacétotoluidide(p)	1710	1660	1610?	1550	815	1160
disulfure XVI	-	-	1580	1530	810	1235(?)
trithiolanne XXXVIII	1720	1675	-	1520-40	815	1175
tétrathianne XVII	1705	1650	-	1525	810	1175
Acétylacétotoluidide(o)	1710	1675	1600?	1550	770	1160
disulfure XIV	-	-	1580	1520-40	760	1215(?)
tétrathianne XV	1705	1670	-	1520	760	1175

troisième à 1590 cm^{-1} due à la forme énolisée. Ce composé est donc énolisé partiellement. Il est possible que l'un des groupes amide β-cétonique d'une molécule soit énolisé alors que l'autre reste sous forme cétonique, mais on peut aussi avoir un mélange des formes diénolisées, monoénolisées et dicétoniques.

Le spectre du disulfure (IX) est particulièrement significatif. Les bandes $>C=O$ normales ont disparu et il ne reste plus qu'une seule bande vers 1580 cm^{-1}. La différence que nous constatons ici entre le comportement du monosulfure (XXV) et du disulfure (IX) est en accord avec les résultats obtenus par GROTH (31). Les monosulfures β,β-dicétoniques ne seraient pas énolisés alors que les disulfures correspondants s'énoliseraient facilement. Le tétrasulfure (XII) a un spectre qui est à peu près identique à celui du disulfure (IX).

Dans les spectres du dithiétanne (XXVI), du trithiolanne

(XXXVII) et du tétrathianne (X) qui ne sont plus énolisables, on retrouve les bandes >C=O normales, et la bande située vers 1580 cm^{-1} a disparu.

L'acétylbithio-2 oxo-3 butyranilide (V) est énolisable. Son spectre comporte une bande vers 1700 cm^{-1} due au carbonyle du groupe acétylbithio, la bande amide I a disparu par "chélation conjuguée" et elle est remplacée par une bande située à 1580 cm^{-1}. Dans le spectre de l'acétylbithio-2 chloro-2 oxo-3 butyranilide (VII), qui n'est plus énolisable, la bande à 1580 cm^{-1} disparaît et on retrouve la bande amide I à 1665 cm^{-1}.

2.12 - Bande amide II.

Dans tous les spectres des composés de cette série, on retrouve la bande amide II vers 1550 cm^{-1}, position caractéristique des amides secondaires. Ceci montre que l'attaque par les dérivés chlorés du soufre ne se fait pas sur l'azote.

2.13 - Bandes caractéristiques du noyau benzénique monosubstitué.

On les retrouve vers 750 cm^{-1} et vers 690 cm^{-1} dans tous les spectres de cette série. Il n'y a donc pas d'attaque sur le noyau aromatique au cours des diverses réactions.

2.2 - Séries des toluidides de l'acide acétylacétique.

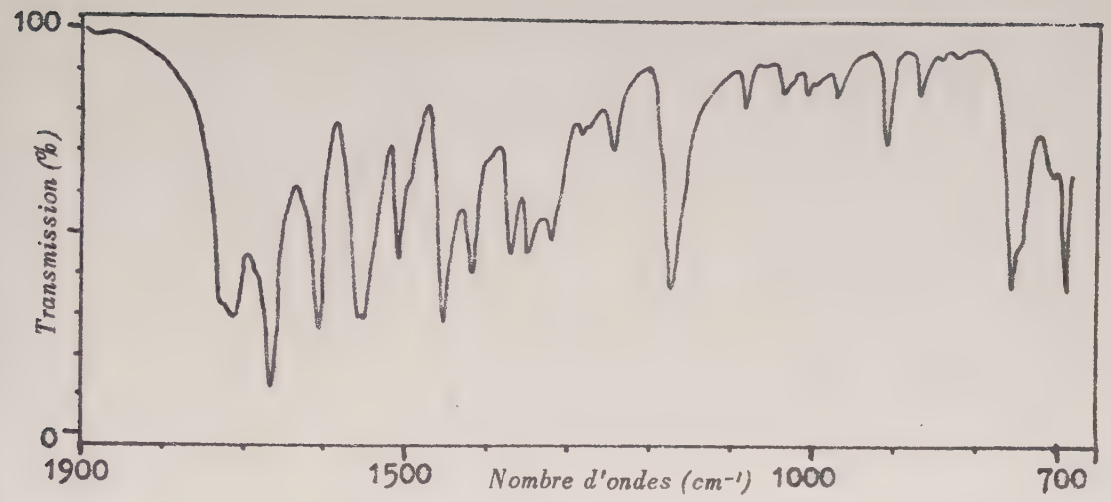
Les composés examinés dans ces deux séries ont des spectres identiques à ceux des composés homologues de la série précédente, sauf bien entendu dans la région caractéristique des types de substitutions aromatiques. Dans la série des composés dérivant de la p-toluidide on trouve à 810 cm^{-1} environ une bande caractérisant le noyau benzénique para-disubstitué. La bande caractéristique d'un noyau ortho-disubstitué apparaît dans les spectres des composés dérivant de l'o-toluidide.

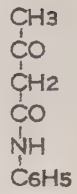
2.3 - Autres composés.

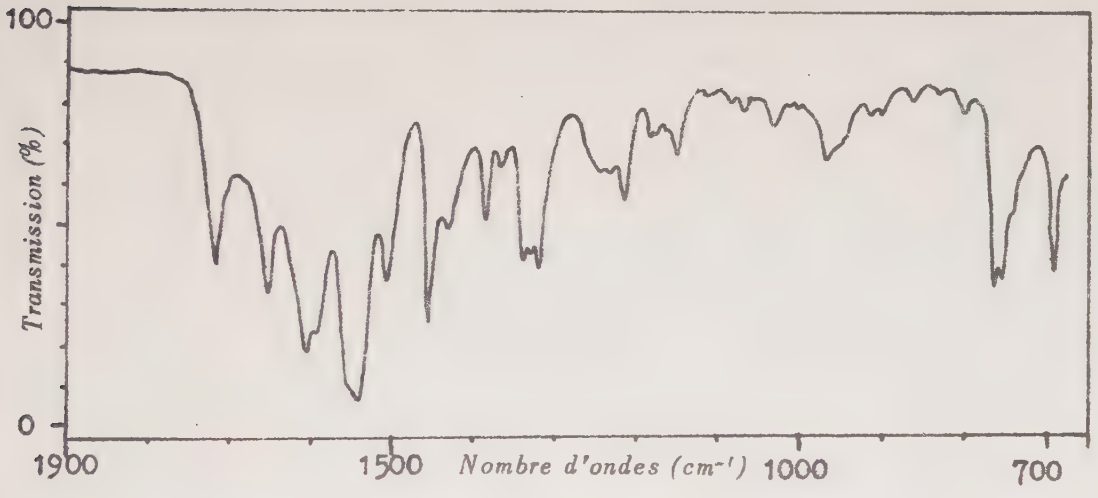
On constate la présence de la bande amide II, ce qui montre qu'aucune substitution nouvelle n'a lieu sur l'azote. On vérifie également que le degré de substitution du noyau aromatique n'a pas changé.

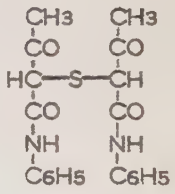
* *

*

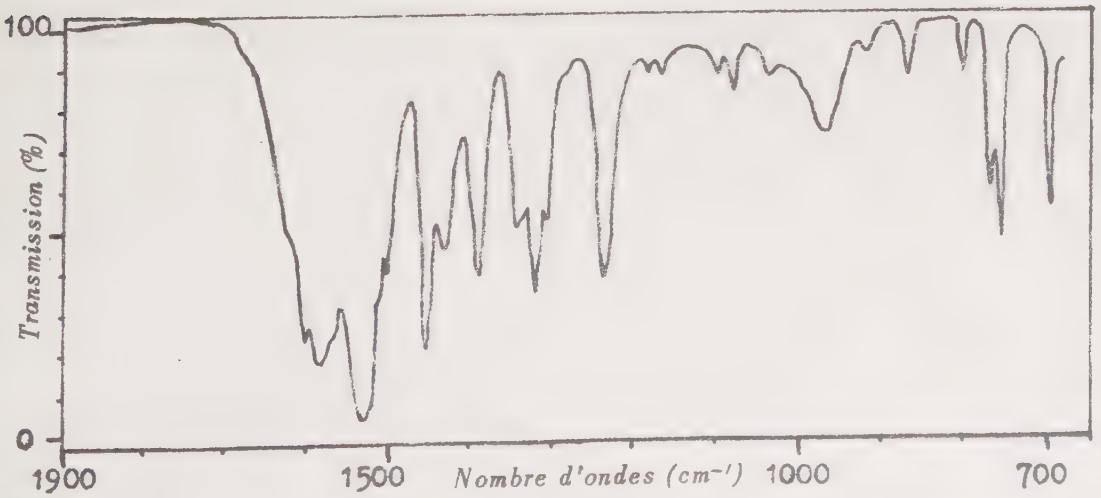

100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

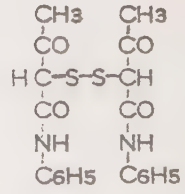

CH3
CO
CH2
CO
NH
C6H5


100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

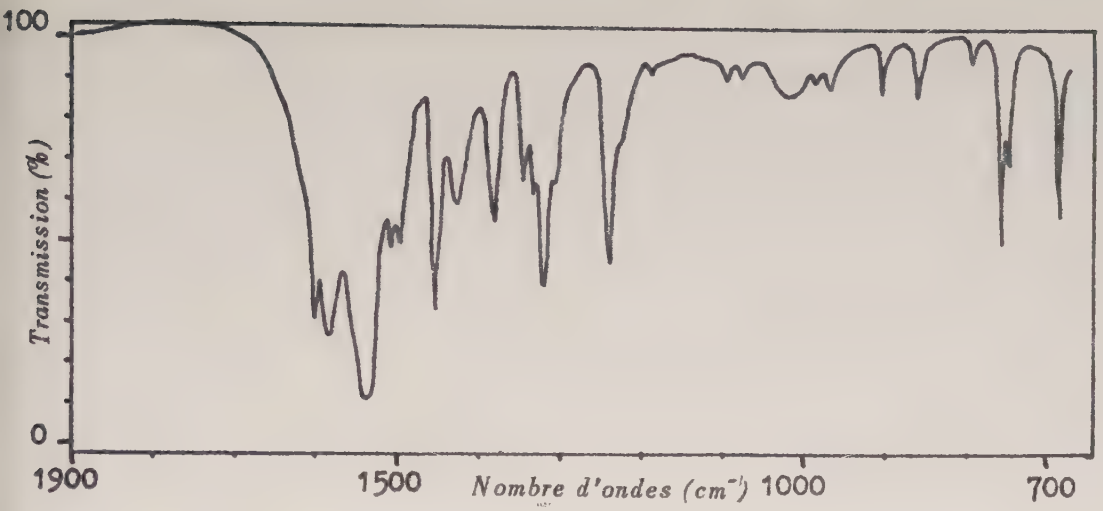

CH3
CH3
CO
CO
HC—S—CH
CO
CO
NH
NH
C6H5
C6H5

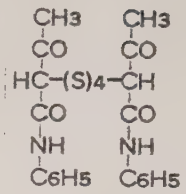
XXV


100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

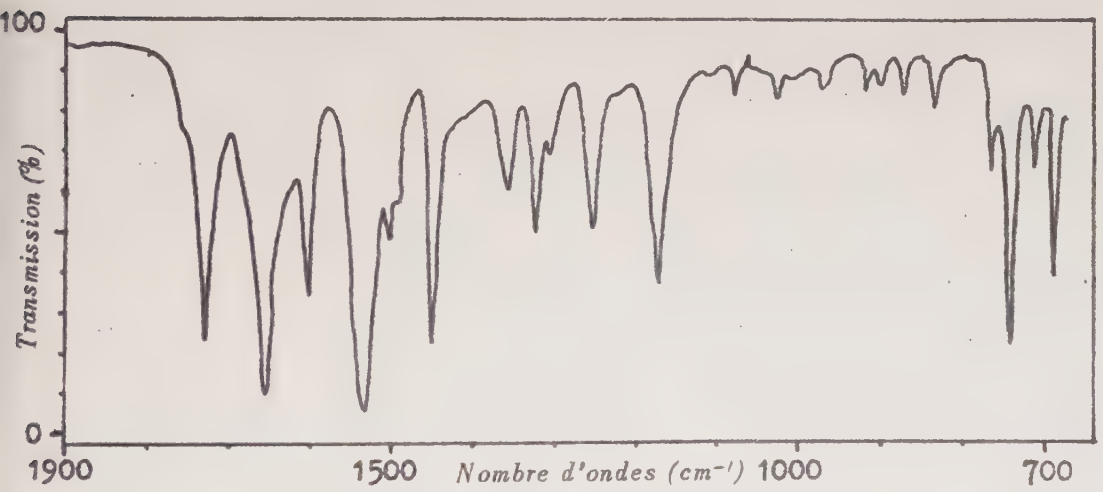

CH3
CH3
CO
CO
HC—S—S—CH
CO
CO
NH
NH
C6H5
C6H5

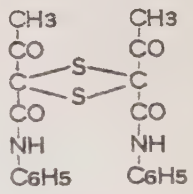
IX



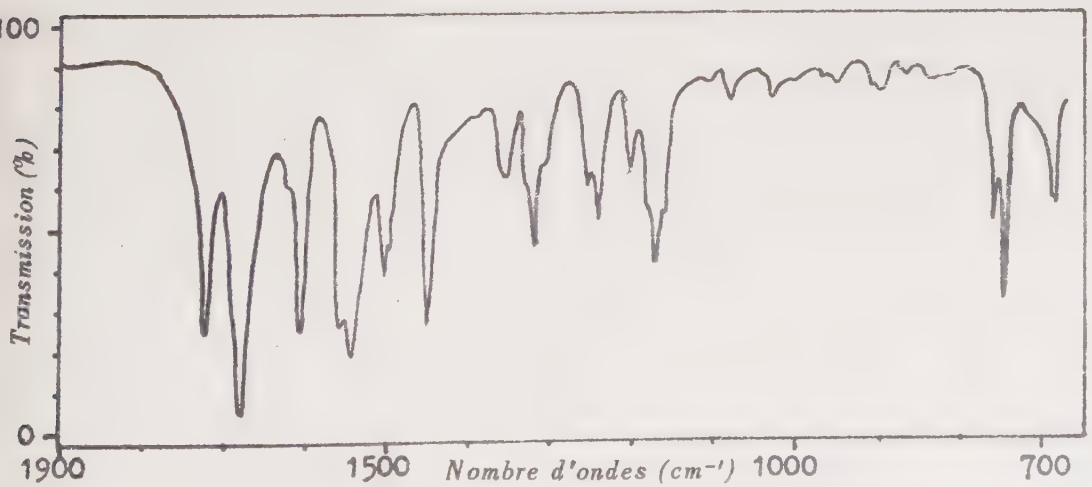


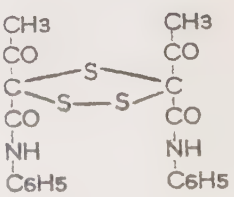
XII



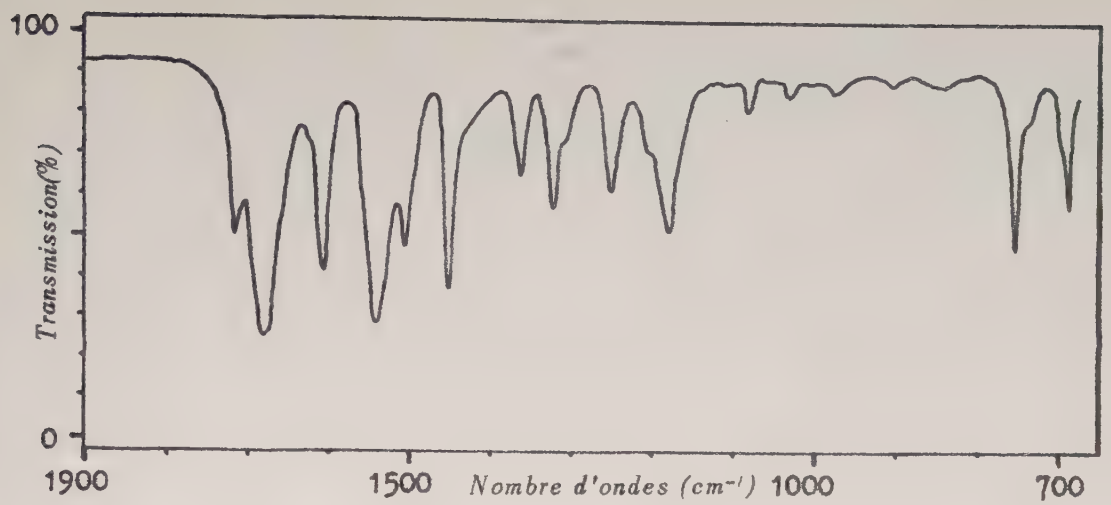


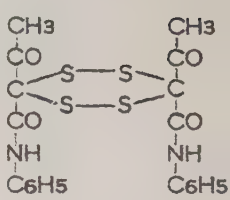
XXVI



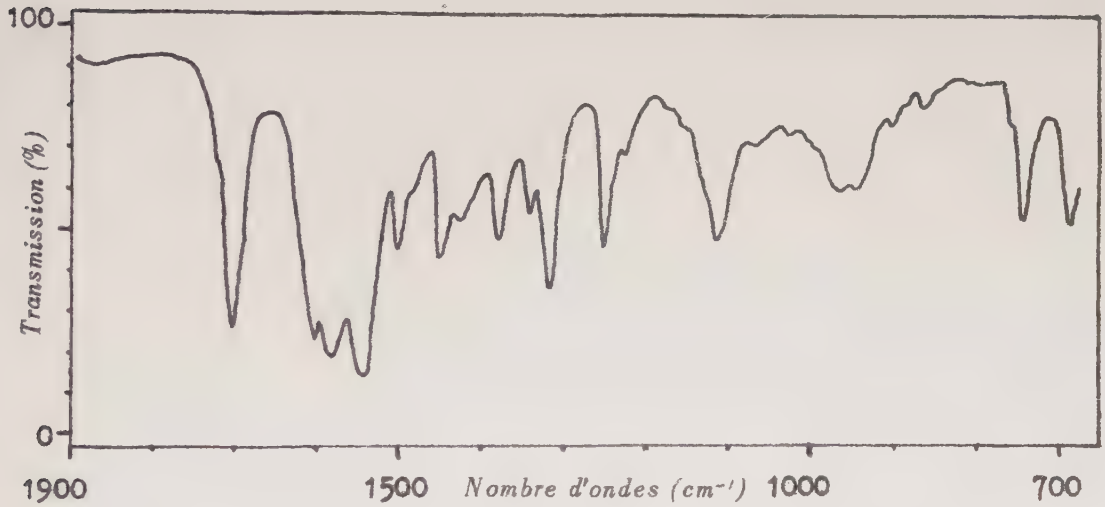


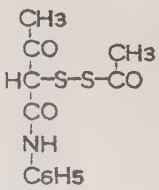
XXXVII


100
Transmission(%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

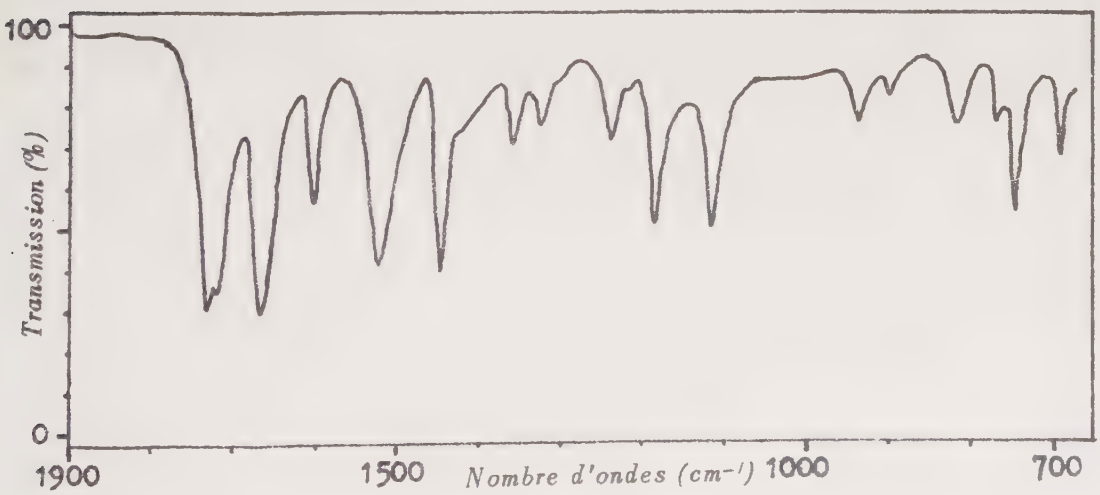

CH3
CO
S
S
C
NH
C6H5

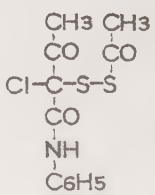
X


100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

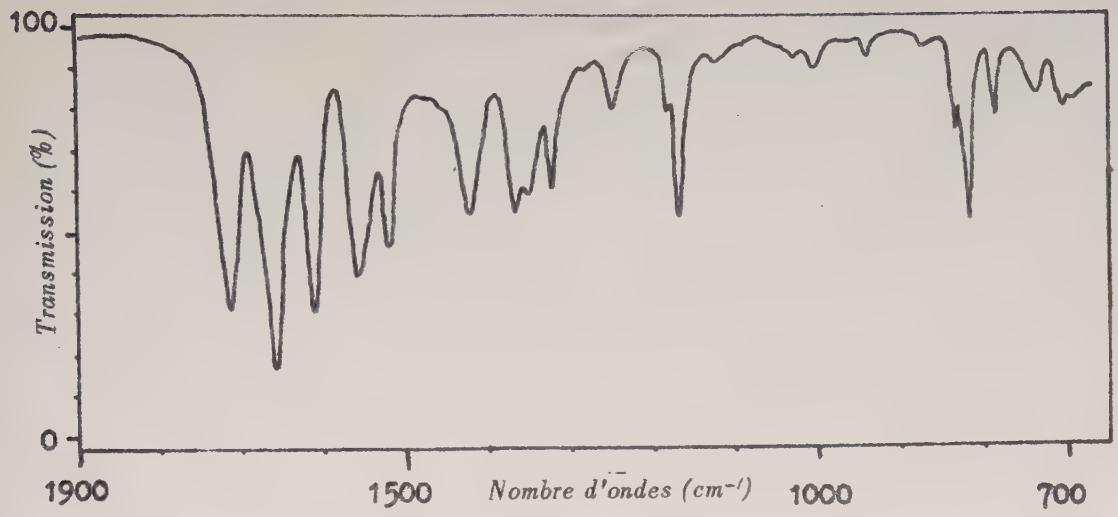

CH3
CO
HC
S
CO
NH
C6H5

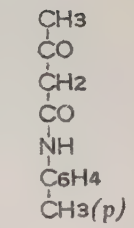
V

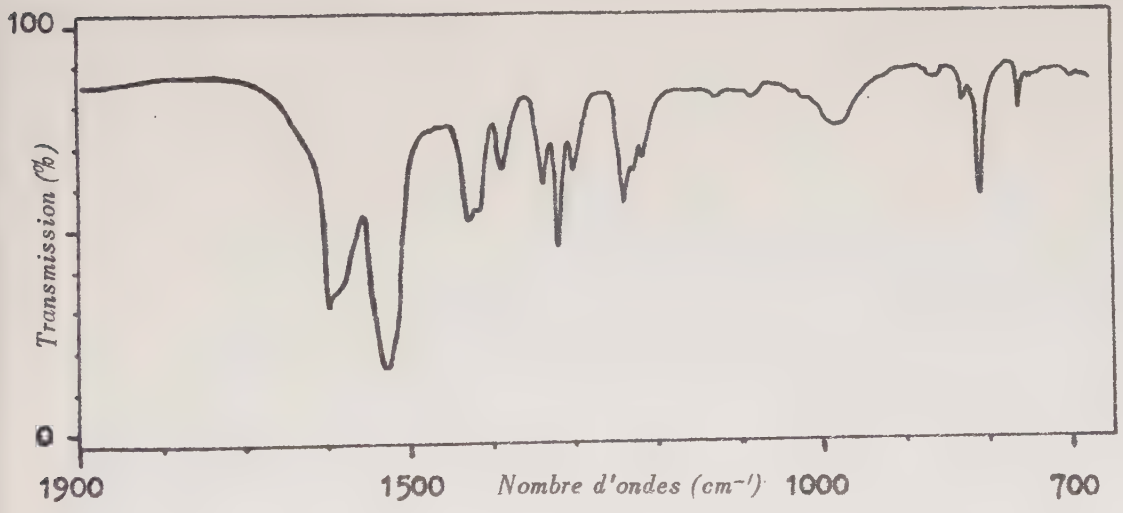

100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

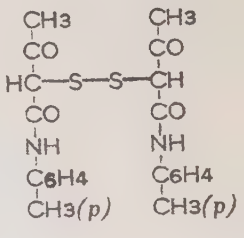

CH3
CO
Cl
C
S
CO
NH
C6H5

VII

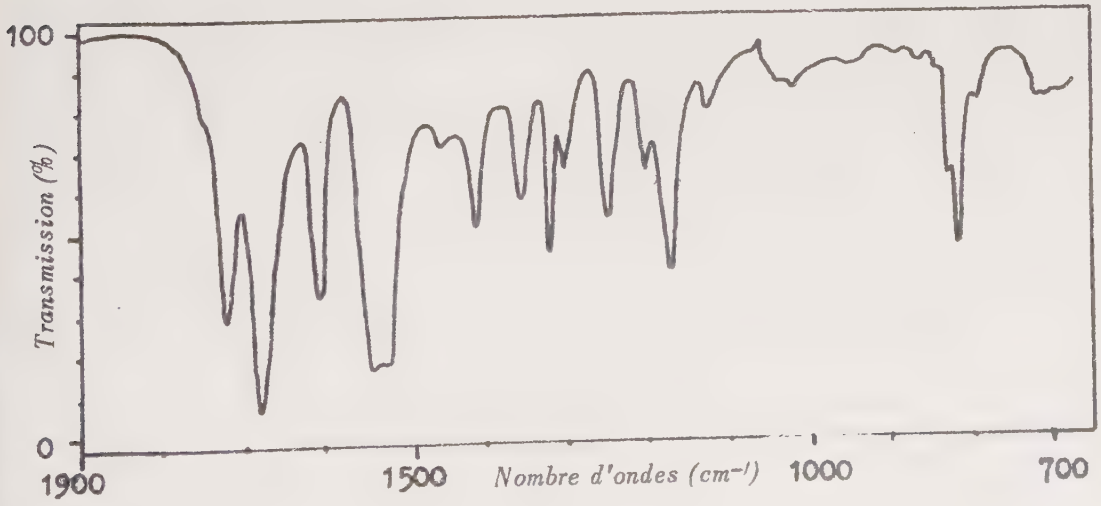

100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

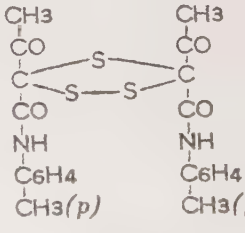

CH3
CO
CH2
CO
NH
C6H4
CH3(p)


100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

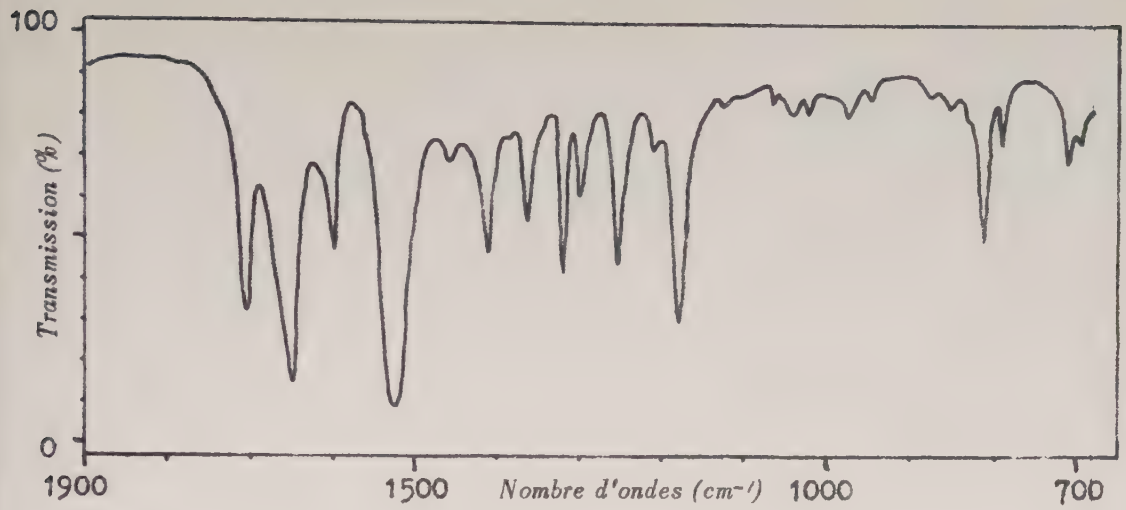

CH3
CO
HC
S
S
CH
CO
NH
C6H4
CH3(p)
CH3
CO
CH
CO
NH
C6H4
CH3(p)

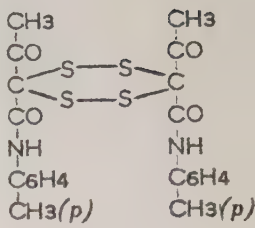
XVI


100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

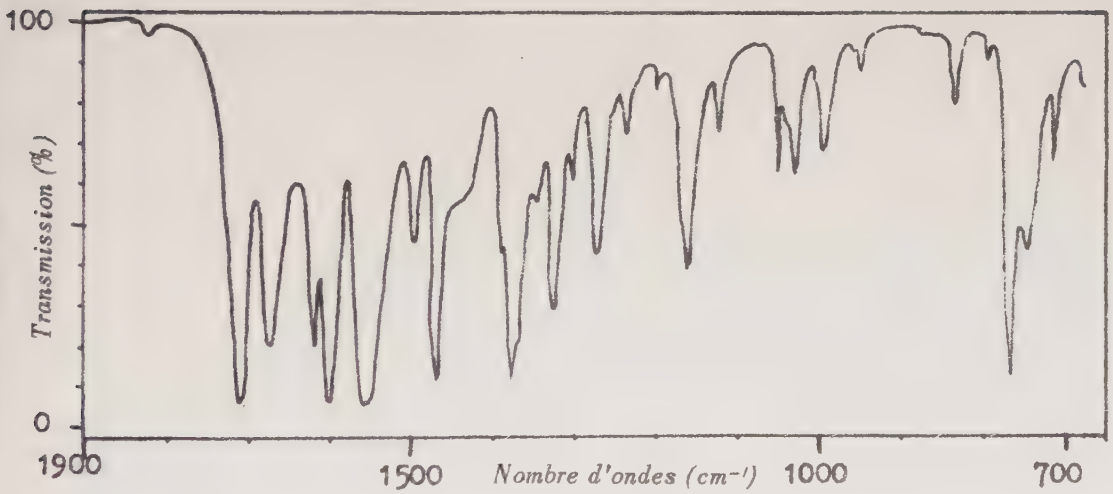

CH3
CO
C
S
S
CO
NH
C6H4
CH3(p)
CH3
CO
C
S
CO
NH
C6H4

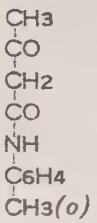
XXXVIII

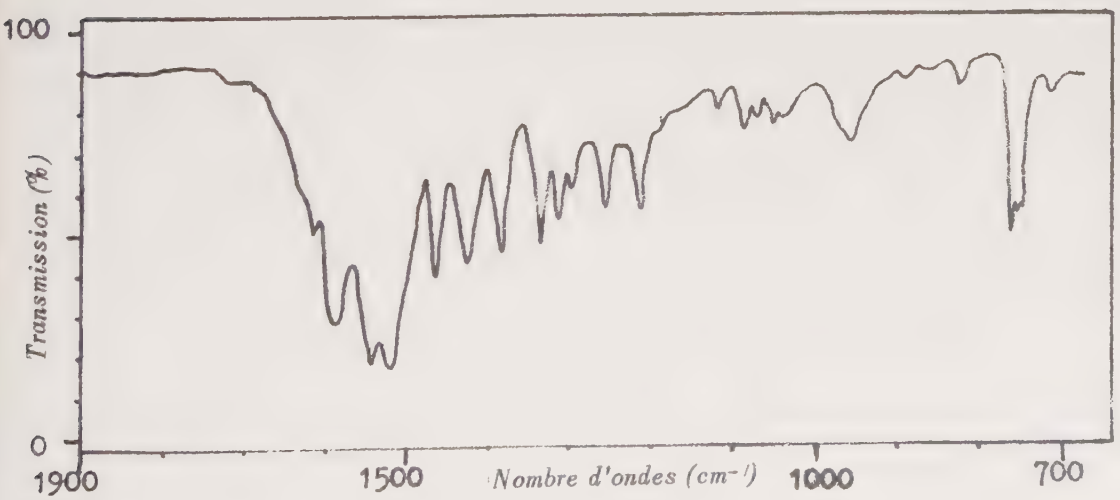

100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

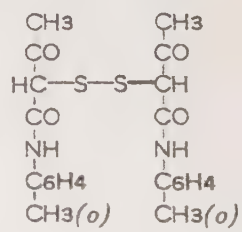

CH3
CO
S—S
C
S—S
CO
NH
C6H4
CH3(p)

XVII

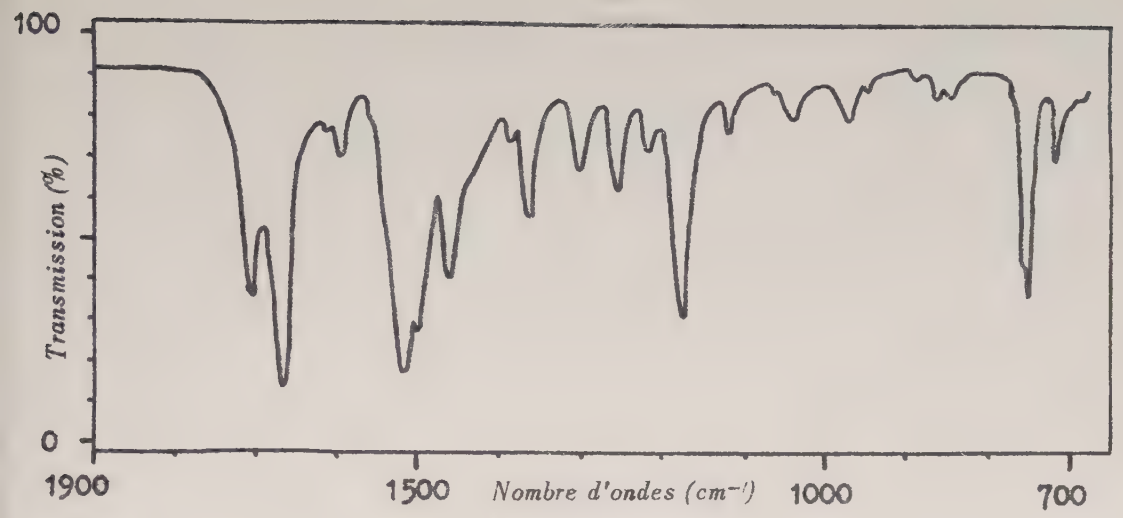

100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

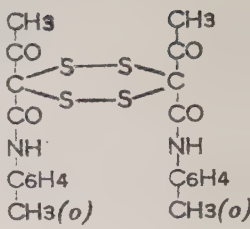

CH3
CO
CH2
CO
NH
C6H4
CH3(o)


100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

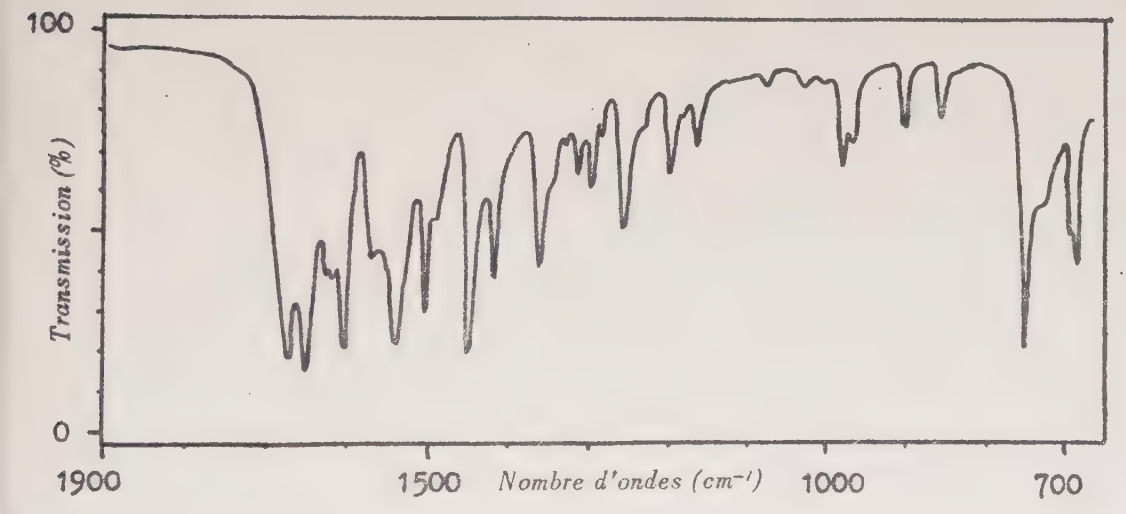

CH3
CO
HC—S—S—CH
CO
NH
C6H4
CH3(o)

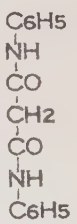
XIV

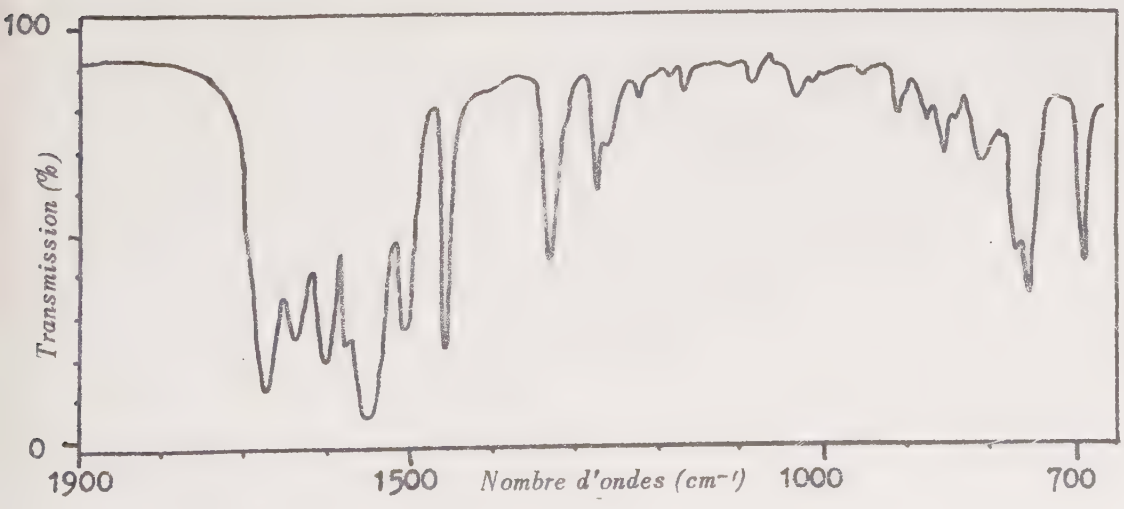

100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

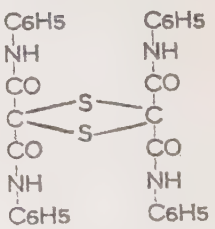

CH3
CO
C
S
S
S
S
C
CO
NH
C6H4
CH3(o)
CH3
CO
C
CO
NH
C6H4
CH3(o)

XV

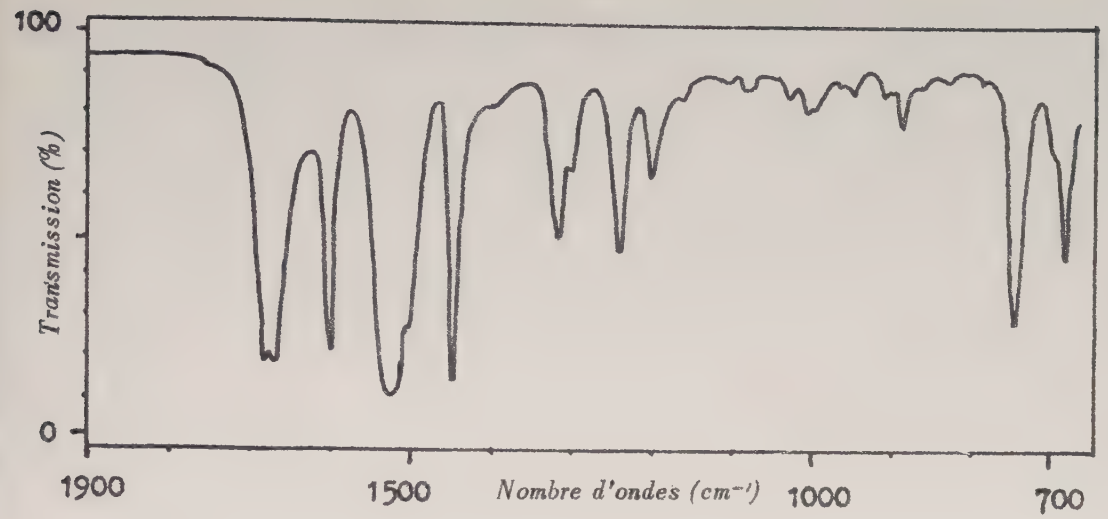

100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

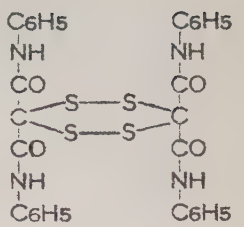

C6H5
NH
CO
CH2
CO
NH
C6H5

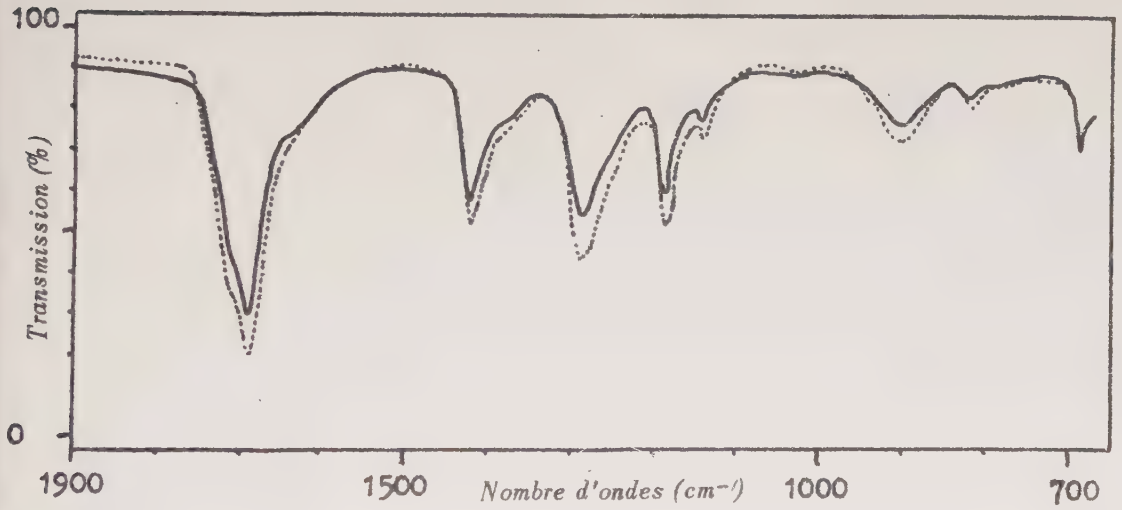

100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

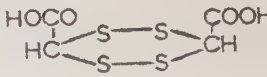

C6H5
NH
CO
C
S
S
C
CO
NH
C6H5
C6H5
NH
CO
C
CO
NH
C6H5

XXVIII





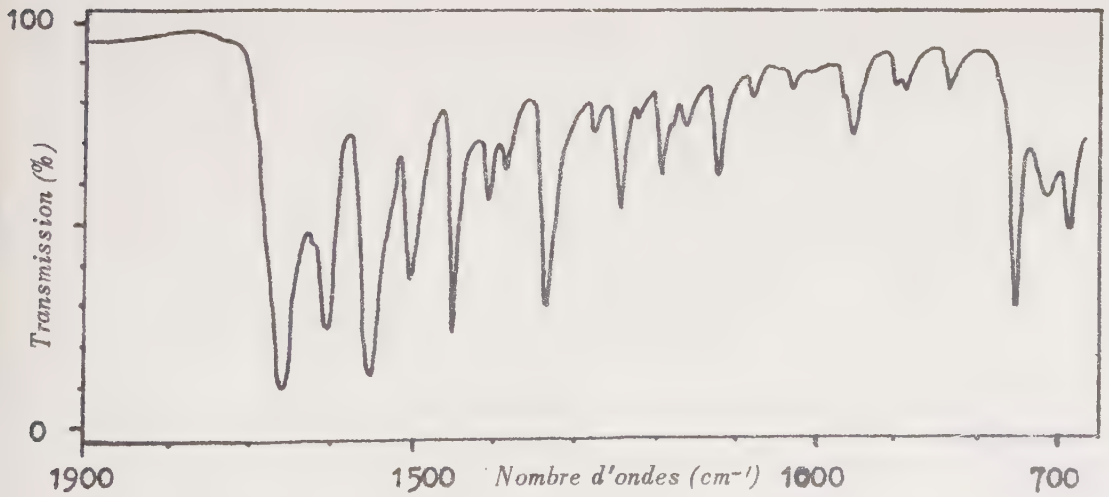


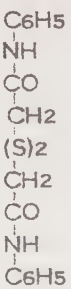


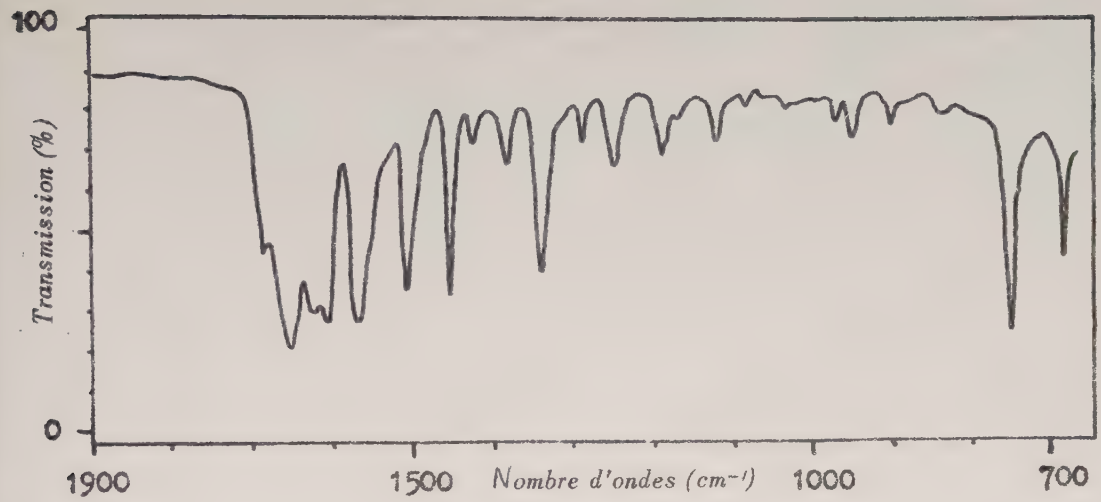
XIX

..... *par dégrad.*

—— *par synthèse*

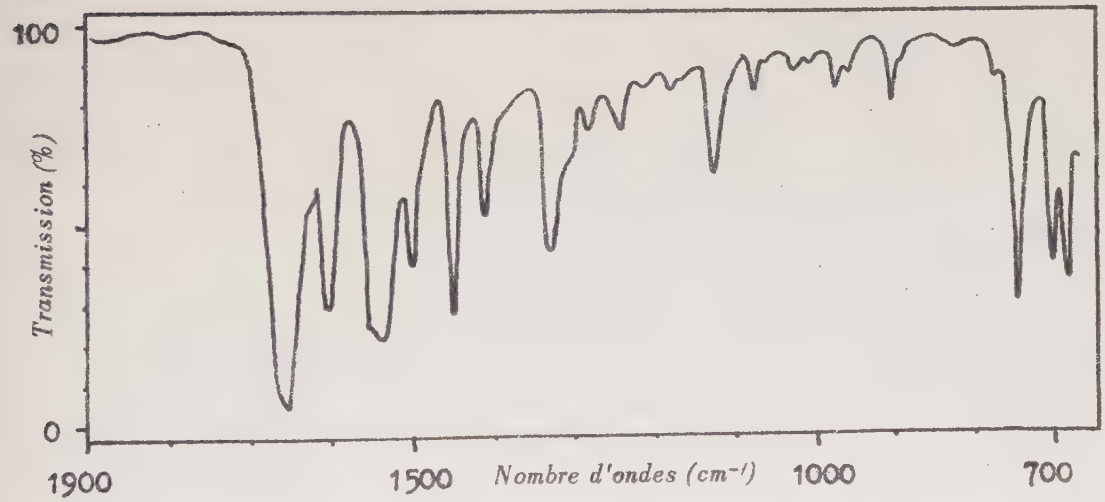






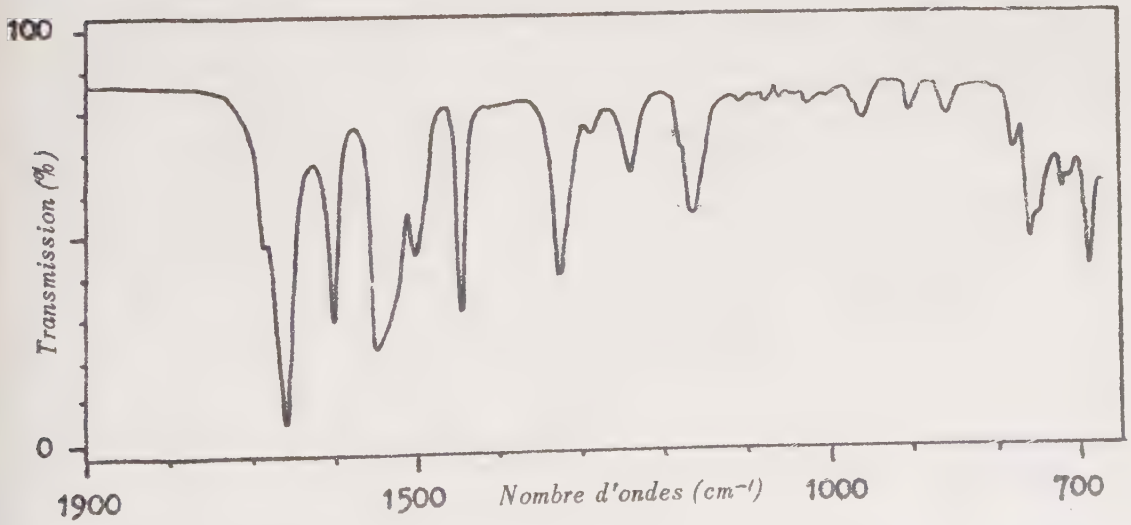
C6H5
NH
CO
CH2
(S)3
CH2
CO
NH
C6H5

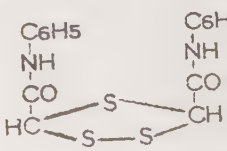
XXIII



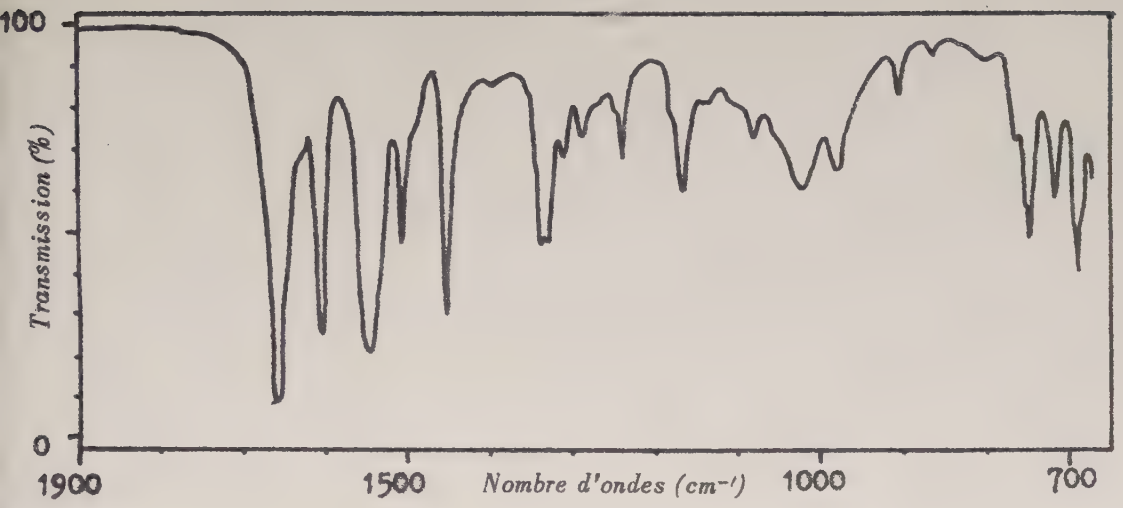
C6H5
NH
CO
CH2
(S)4
CH2
CO
NH
C6H5

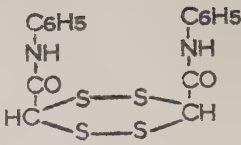
XXIV



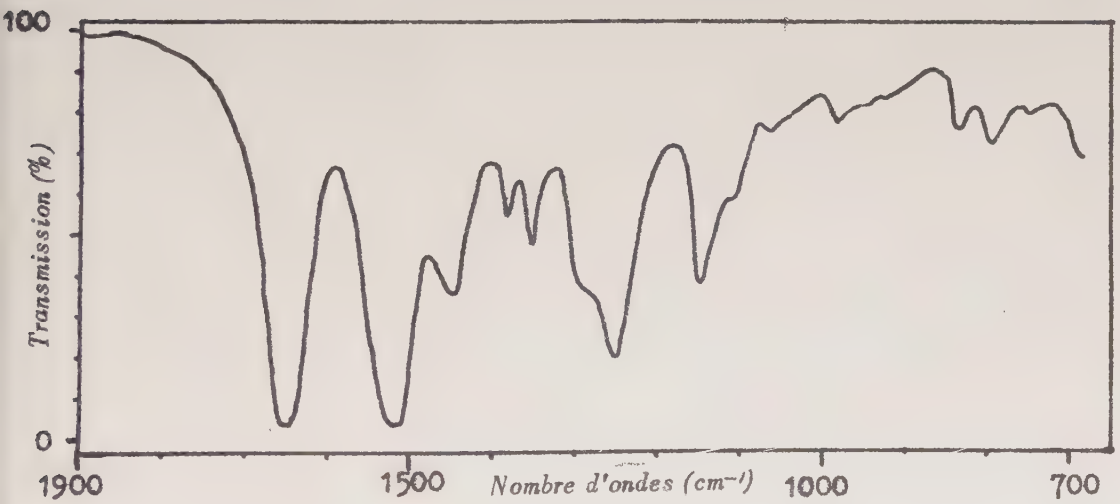


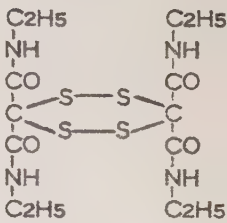
XXI

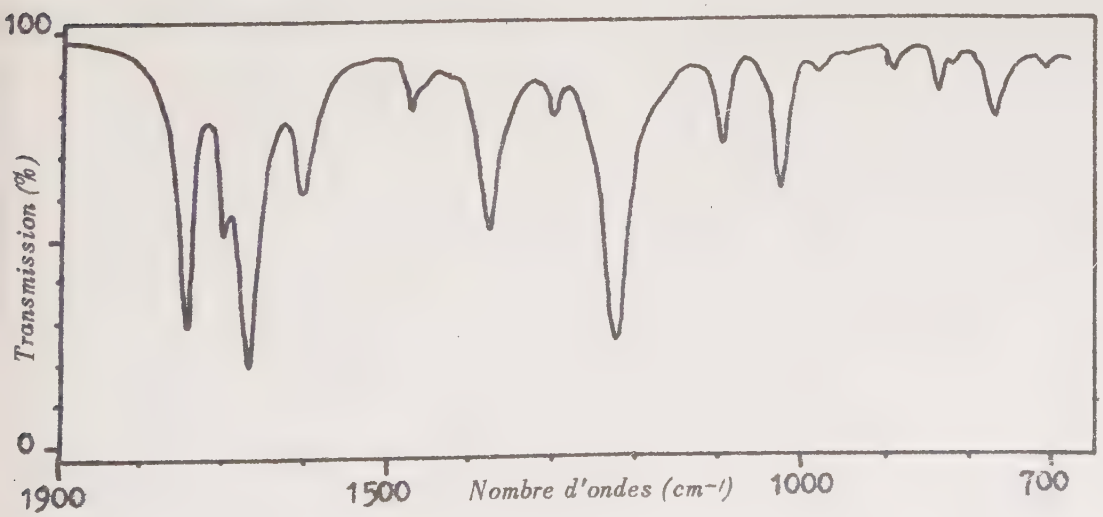

100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700

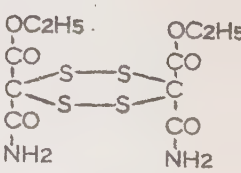

C6H5
NH
CO
HC
S
S
S
S
C6H5
NH
CO
CH

XXII


100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700


C2H5
NH
CO
C
S
S
C
CO
NH
C2H5
C2H5
NH
CO
C
S
S
C
CO
NH
C2H5


100
Transmission (%)
0
1900
1500
Nombre d'ondes (cm⁻¹)
1000
700


OC2H5
CO
C
S
S
S
S
C
CO
NH2
OC2H5
CO
C
CO
NH2

XVIII

PARTIE EXPERIMENTALE

Le monochlorure de soufre, S_2Cl_2, utilisé est un produit commercial distillé en présence de soufre, Eb = 136°.

Le bichlorure de soufre, SCl_2, est préparé d'après LOWRY et JESSOP (46), par action du chlore à 0° sur le monochlorure en présence de traces d'iode. On distille le bichlorure sous vide. Eb_{110} = 22°.

Le benzène et l'éther utilisés comme solvants sont soigneusement séchés sur sodium.

Les masses moléculaires sont déterminées par cryoscopie dans le phénol en utilisant un appareil décrit par BECKMANN (37). Chaque mesure est faite sur une solution de 0,2 à 1 g de produit à étudier dans 30 g de phénol MERCK pro analysi.

Les points de fusion sontdéterminés au microscope de KOFLER. La plupart des produits étudiés se décomposent avant de fondre ou au cours de la fusion. C'est pourquoi la température de fusion que nous indiquons est assez mal définie. Elle peut varier de quelques degrés avec la rapidité du chauffage.

La référence qui précède la description d'une expérience permet de retrouver, grâce aux chiffres écrits avant la lettre E, le paragraphe correspondant de l'exposé théorique.

1.1.E1 - Acétylbithio-2 oxo-3 butyranilide (V, $R_1 = CH_3CO$ $R_2 = C_6H_5$)

Le chlorodisulfure d'acétyle nécessaire à cette réaction est préparé en traitant l'acide thioacétique (58) par le chlore, selon BÖHME et CLEMENT (11). C'est un liquide Eb_1 = 37-40°. Rdt = 92 %.

On met en suspension dans 25 cm^3 de benzène 2 g d'acétylacétanilide (produit commercial de L. Light Co). On refroidit ce mélange par un bain à - 10° et on lui ajoute,en agitant,une solution

froide de 2 g de chlorodisulfure d'acétyle dans 25 cm³ de benzène. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé, le mélange réactionnel devenu homogène, est chauffé pendant une demi-heure au bain marie. Après évaporation du benzène sous vide, le résidu est cristallisé dans l'éther. On obtient 3 g de cristaux blancs (aiguilles) solubles dans l'éther, le benzène, l'acétone.

F = 109°. Rdt = 94 °/₀.

Analyse. $C_{12}H_{13}NO_3S_2$	:	Calc. °/₀	:	C	50,86	H 4,63
		Tr.	:		50,87	4,64

1.1.E₂ - Acétylbithio-2 chloro-2 oxo-3 butyranilide (VII).

On refroidit à - 10° une suspension de 2 g d'acétylbithio-2 oxo-3 butyranilide dans 25 cm³ de tétrachlorure de carbone, puis on lui ajoute une solution froide (- 10°) de 0,54 g de chlore dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone. Le mélange se décolore immédiatement. On laisse revenir à la température ordinaire, puis on évapore le solvant sous vide. Le résidu sirupeux cristallise dans l'éther. On obtient 1,5 g de cristaux blancs (aiguilles).

F = 80-81°. Rdt = 67 °/₀.

Analyse. $C_{12}H_{12}ClNO_3S_2$	:	Calc. °/₀	:	C	45,35	H 3,81
		Tr.	:		45,69	3,88

1.1.E₃ - N, N'thiobischloracétamide (VIII).

Ce composé a été préparé selon NAIK (55) et HOUBEN WEYL (36).

F = 179-187° (décomp.). Rdt = 60 °/₀ (on récupère 30 °/₀ de chloracétamide).

Masse moléculaire: Calculée: 217,08. Trouvée: 200.

Analyse. $C_4H_6Cl_2N_2O_2S$	:	Calc. °/₀	:	C	22,13	H 2,78
		Tr.	:		22,19	2,86

1.21.E₁ - Diacétyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxamide-3,6 (X).

On ajoute 2,5 g de monochlorure de soufre à une suspension de 2 g d'acétylacétanilide dans 50 cm³ de benzène sec. On chauffe à reflux pendant deux heures, puis concentre la solution brun rouge obtenue jusqu'à 15 cm³ environ. Après une nuit au réfrigérateur on filtre le solide qui a précipité et le lave à l'éther.

Il est soluble dans l'acétone d'où il cristallise après addition d'éther. On obtient 200 mg d'aiguilles blanches.

F = 170-177° (décomp.). Rdt = 7 °/₀.

Masse moléculaire: Calculée : 478,62. Trouvée : 463 (moyenne de 6 mesures).

Analyse. $C_{20}H_{18}N_2O_4S_4$:	Calc. °/₀ :	C 50,19	H 3,79	
	Tr. :	49,88	3,78	

1.21.E2 - Bithio-2,2' bis(oxo-3 butyranilide) (IX).

On ajoute 1,7 g de monochlorure de soufre à une suspension de 2 g d'acétylacétanilide dans 60 cm³ d'éther absolu. On observe un dégagement d'acide chlorhydrique et une dissolution du produit de départ, suivie rapidement de la formation d'un nouveau précipité. La réaction est terminée en 10 minutes ; on filtre le solide formé et le lave à l'éther. On obtient 1,6 g de solide jaune pâle qui cristallise dans l'acétone.

F = 154°. Rdt = 68 °/₀.

Masse moléculaire: Calculée : 416,51. Trouvée : 402 (moyenne en 2 mesures).

Analyse. $C_{20}H_{20}N_2O_4S_2$:	Calc. °/₀ :	C 57,67	H 4,84	S 15,40
	Tr. :	57,81	4,80	14,29

La même préparation peut être faite dans l'éther à reflux et sans séchage préalable sur sodium. On obtient le même produit avec le même rendement.

1.21.E3 - Action du monochlorure de soufre sur le disulfure (IX).

On ajoute 2 g de monochlorure de soufre à une suspension bien agitée de 6 g de disulfure (IX) dans 50 cm³ de benzène anhydre et chauffe le mélange au bain marie pendant 1 heure 1/2. Le mélange est placé au réfrigérateur pendant une nuit. Il se forme une précipité, qui est filtré et lavé à l'éther. On obtient 3 g d'un solide qui cristallise dans l'acétone en aiguilles blanches.

F = 175-185° (décomp.). Rdt = 44 °/₀.

Analyse. $C_{20}H_{18}N_2O_4S_4$:	Calc. °/₀ :	C 50,19	H 3,79	S 26,80
	Tr. :	50,24	3,50	27,35

Son spectre infra-rouge est identique à celui du tétrathianne (X).

1.21.E4 - Action du monochlorure de soufre sur l'acétylacétanilide, dans le benzène, en deux étapes.

On chauffe à 40° un mélange de 100 g d'acétylacétanilide et de 1 l de benzène anhydre, puis lui ajoute, en agitant, 38 g de monochlorure de soufre. L'acétylacétanilide passe d'abord en solution, puis on voit précipiter un solide qui est le disulfure (IX). Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé, on chauffe le mélange au bain marie et lui ajoute 39 g de monochlorure de soufre. On poursuit le chauffage et l'agitation de la solution brun-rouge jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique (1 heure environ). Après repos pendant une nuit au réfrigérateur on filtre le solide formé, qui est lavé à l'éther. On isole ainsi 20 g de tétrathianne (X). Par concentration du filtrat, et fractionnement du solide obtenu par cristallisation dans l'acétone, on isole 20 g de tétrathianne (X), 20 g de disulfure (IX) et 10 g d'un mélange de (IX) et (X).

Rdt en IX + X = 55 %.
en X pur = 29 %.

1.21.E5 - Le rendement en tétrathianne (X) est amélioré par l'utilisation d'un excès de monochlorure de soufre.

On traite une suspension de 100 g d'acétylacétanilide dans 500 cm^3 de benzène d'abord par 40 g de monochlorure de soufre à une température de 40° puis, après la fin de la première réaction et chauffage à 60°, par 60 g de monochlorure de soufre. Après une heure de chauffage, on enlève le bain marie. Le mélange est agité pendant trois heures à la température ordinaire puis laissé au repos pendant une nuit. Par filtration, on isole 90 g de tétrathianne (X).

F = 167-182° (décomp.). Rdt = 67 %.

1.21.E6 - Action de l'aniline sur le disulfure (IX).

On chauffe au bain marie 3 g de disulfure (IX) et 10 cm^3 d'aniline. La solution obtenue est refroidie et maintenue pendant 2 heures au réfrigérateur. Les cristaux qui se déposent sont filtrés, lavés à l'éther. On obtient 2 g de produit, F = 154°.

Après cristallisation dans l'acétone, on obtient en cristaux jaune pâle un composé identique au disulfure de départ. F = 155°.

Analyse. $C_{20}H_{20}N_2O_4S_2$:	Calc. °/₀ :	C 57,67	H 4,84
	Tr. :	57,75	4,79

1.21.E7 - Action de l'aniline sur le tétrathianne (X).

On chauffe au bain marie, jusqu'à dissolution totale des cristaux , un mélange de 5 g de tétrathianne (X) et de 10 cm³ d'aniline. Après refroidissement, on ajoute 50 cm³ d'éther, puis laisse reposer au réfrigérateur pendant une nuit. Le solide qui se dépose est constitué par un mélange qui a pu être séparé en deux fractions.

Par extraction à l'acétone et filtration à chaud, on isole 1 g d'un composé peu soluble et cristallisé en aiguilles blanches dans le dioxanne. Son analyse correspond aux valeurs attendues pour la quaterthio-2,2' bis(oxo-3 butyranilide) (XII).

La solution acétonique est concentrée. Par cristallisation fractionnée du résidu on peut isoler 1,2 g de tétrasulfure(XII), contenant une faible quantité de soufre et 0,7 g d'un produit jaune, plus soluble que(XII) dans l'acétone et qui est cristallisé dans l'alcool puis dans l'éther. Les résultats d'analyse sont en accord avec les valeurs attendues pour la thio-oxamide (XI).

(XI) F = 143°. Rdt = 13 °/₀.

Analyse. $C_{14}H_{12}N_2OS$:	Calc. °/₀ :	C 65,59	H 4,72
	Tr. :	65,54	4,73

(XII) F = 154-155°. Rdt = 44 °/₀.

Analyse. $C_{20}H_{20}N_2O_4S_4$:	Calc. °/₀ :	C 49,98	H 4,19	N 5,83
	Tr. :	50,20	4,23	5,78

1.21.E8 - Action simultanée de l'aniline et du soufre sur le disulfure.(IX).

On chauffe pendant 1/4 d'heure au bain marie un mélange de 1 g de disulfure (IX) et 0,2 g de soufre dans 10 cm³ d'aniline. Après addition de 20 cm³ d'éther, la solution homogène obtenue est placée au réfrigérateur pendant une nuit. Il se forme un précipité cristallin qui est filtré, lavé au benzène puis au sulfure de carbone chaud. On le cristallise deux fois dans le dioxanne. Le produit obtenu est identique au tétrasulfure (XII).

F = 157°. Rdt = 13 °/₀.

Analyse. $C_{20}H_{20}N_2O_4S_4$:	Calc. °/₀ :	C	49,98	H	4,19
	Tr. :		50,03		4,36

1.21.E9 - Action de l'acide nitrique sur le tétrathianne (X).

On chauffe au bain marie 2 g de tétrathianne (X) et 4 g d'acide nitrique (d = 1,5). La réaction est assez violente ; lorsqu'elle est terminée, on dilue avec 10 cm³ d'eau. Il se forme un précipité qui est lavé à l'acide nitrique concentré, puis à l'eau. Après un dernier lavage à l'acétone chaude dans laquelle il est peu soluble le résidu jaune obtenu pèse 1 g.

Ce composé est peu soluble dans les solvants usuels. On le cristallise deux fois dans l'acide acétique. Les résultats d'analyse sont compatibles avec la structure (XIII).

F = 170-175° (décomp.). Rdt = 42 °/₀.

Analyse. $C_{20}H_{16}N_4O_8S_4$:	Calc. °/₀ :	C	42,24	H	2,84	N 9,85
	Tr. :		42,21		2,78	9,89

1.22.E1 - Bithio-2,2' bis(oxo-3 o-méthylbutyranilide) (XIV).

On ajoute 2,1 g de monochlorure de soufre à une suspension de 6 g d'o-méthyl acétylacétanilide (produit Light Co) dans 50 cm³ d'éther et maintient ce mélange à reflux pendant 1 heure. Au début de la réaction la toluidide se dissout, puis le disulfure précipite. Le solide formé est filtré et lavé à l'éther (3,1 g). On le cristallise une fois dans le toluène et deux fois dans l'acétone : plaquettes blanches.

F = 144-150° (décomp.). Rdt = 44 °/₀.

Analyse. $C_{22}H_{24}N_2O_4S_2$:	Calc. °/₀ :	C	59,43	H	5,44	S 14,42
	Tr. :		59,38		5,40	14,91

En employant un excès de monochlorure de soufre (4,2 g) et les mêmes conditions expérimentales, on obtient le même disulfure (XIV). Rdt = 21 °/₀.

1.22.E2 - Bithio-2,2' bis (oxo-3 p-méthylbutyranilide) (XVI).

On fait agir pendant une demi-heure à la température ordinaire 3 g de monochlorure de soufre sur une suspension de 6 g de p-méthyl-acétylacétanilide (produit Light Co) dans 50 cm³ d'éther. Le précipité qui se forme après dissolution de la toluidide,

filtré et lavé à l'éther, pèse 5 g. On le cristallise trois fois dans le toluène. Aiguilles blanches.

F = 180-185°. Rdt = 72 °/₀.

Analyse. $C_{22}H_{24}N_2O_4S_2$:	Calc. °/₀ :	C 59,43	H 5,44	S 14,42
	Tr. :	59,41	5,46	14,43

On obtient le même disulfure (XVI) par action dans des conditions analogues de 2 g de monochlorure de soufre sur 2 g de toluidide. Rdt = 86 °/₀.

1.22.E3 - Diacétyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 bis(o-méthyl carboxanilide)-3,6 (XV).

On ajoute 10 g de monochlorure de soufre à une suspension de 25 g d'o-méthyl acétylacétanilide dans 125 cm³ de benzène et agite le mélange à la température ordinaire jusqu'à précipitation complète du disulfure (XIV). On le porte à une température de 50-60°, ajoute, en agitant, 15 g de monochlorure de soufre et maintient le chauffage pendant dix heures.

La solution fortement colorée obtenue ne cristallise pas, même après un repos de deux semaines. On évapore alors le benzène et agite le liquide sirupeux résiduel avec de l'éther. Il se forme un solide brun qui est filtré, extrait à l'éther, puis à l'acétone chaude. Les solutions éthérées et acétoniques sont réunies et concentrées. On obtient ainsi 3,5 g de solide qui est cristallisé deux fois dans l'acétone. Cristaux blanc-rougeâtre.

F = 170-185° (décomp.). Rdt = 11 °/₀.

Analyse. $C_{22}H_{22}N_2O_4S_4$:	Calc. °/₀ :	C 52,14	H 4,37	
	Tr. :	52,05	4,37	

1.22.E4 - Diacétyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 bis (p-méthylcarboxanilide)-3,6 (XVII).

On ajoute 1,5 g de monochlorure de soufre à une suspension bien agitée de 4 g de disulfure (XVI) dans 40 cm³ de benzène. Le mélange est chauffé pendant 1 h 1/2 à 80°. Le dégagement d'acide chlorhydrique commence à 70° environ. On laisse reposer la solution fortement colorée pendant une nuit au réfrigérateur. Le précipité formé est filtré et lavé au benzène (1,8 g). Après trois cristallisations dans l'acétone, on obtient des cristaux blancs.

F = 180-188° (décomp.). Rdt = 39 °/₀.

Analyse. $C_{22}H_{22}N_2O_4S_4$:	Calc. °/₀ :	C 52,14	H 4,37	S 25,31
	Tr. :	51,74	4,40	25,63

1.31.E1 - Diéthoxycarbonyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxamide-3,6 (XVIII).

L'éthoxycarbonylacétamide a été préparée d'après GUPTA (32) par action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool éthylique sur le cyanacétate d'éthyle puis décomposition par la chaleur du chlorhydrate d'imonoéther ainsi obtenu. L'amide fond à 50°, Rdt = 86 °/₀.

On ajoute 40 g de monochlorure de soufre à une suspension de 33 g d'éthoxycarbonylacétamide dans 100 cm³ d'éther. Le mélange est bien agité et chauffé à reflux pendant trois heures. Après repos de douze heures à la température ordinaire, le solide est filtré, lavé à l'éther, puis cristallisé dans un grand volume d'alcool éthylique. On obtient ainsi 27,5 g de cristaux blancs. L'échantillon analysé a été cristallisé deux fois dans l'alcool éthylique.

F = 170-177° (décomp.). Rdt = 57 °/₀.

Masse moléculaire : Calculée : 386,49. Trouvée : 338.

Analyse. $C_{10}H_{14}N_2O_6S_4$:	Calc. °/₀ :	C 31,08	H 3,65	S 33,18
	Tr. :	30,90	3,72	32,71

En effectuant la même préparation dans le benzène à l'ébullition on obtient un produit sirupeux qui par extraction à l'acétone permet d'isoler le composé précédent avec un rendement de 3 °/₀.

1.31.E2 - Dégradation du composé (XVIII) par la méthode de BOUVEAULT.

On introduit, à l'aide d'une pipette, une solution de 1 g de nitrite de sodium dans 9 cm³ d'eau au fond d'un bécher contenant 1 g de tétrathianne (XVIII) et 80 cm³ d'acide sulfurique à 60 °/₀ chaud. La solution devient homogène ; on la verse sur de la glace et, après filtration d'un léger résidu insoluble, on extrait à l'éther. L'éther est évaporé et il reste un produit blanc. F = 186-190° (décomp.), très soluble dans l'acétone, l'alcool, l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole et le benzène, identique au composé obtenu dans l'opération décrite ci-dessous.

1.31.E3 - Dégradation du composé (XVIII) par l'acide sulfurique à 60 °/o.

On chauffe à 110-120° pendant une heure et en agitant 5 g de tétrathianne (XVIII) et 50 cm³ d'acide sulfurique à 60 °/o. On note un dégagement de gaz carbonique, et une disparition de la phase solide. Lorsque la réaction est terminée on verse le liquide sur de la glace et extrait à l'éther. Après évaporation du solvant, il reste un résidu blanc qui est séché sous vide (2,8 g). L'analyse correspond à peu près aux valeurs attendues pour l'acide tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxylique-3,6 (XIX).

F = 186-190° (décomp.). Rdt = 88 °/o.

Analyse. $C_4H_4O_4S_4$	: Calc. °/o	: C	19,66	H	1,65	S	52,49	N 0
	Tr.	:	19,37		1,90		51,56	0

Pour le purifier, on le lave avec un peu d'acétate d'éthyle chaud. Le résidu est dissous dans l'acétate d'éthyle, puis précipité par l'éther de pétrole. On répète cette opération plusieurs fois. Un échantillon traité de cette façon a donné les résultats suivants :

F = 185° (décomp.).

Analyse. $C_4H_4O_4S_4$	: Calc. °/o	: C	19,66	H	1,65
	Tr.	:	20,02		1,50

L'acide (XIX) est extractible de ses solutions éthérées par le bicarbonate de sodium. On le retrouve inaltéré par acidification.

Les groupes CO_2H peuvent être dosés par la potasse en présence de phénolphtaléïne ; équivalent gramme théorique:122.

31,2 mg(XIX); 4,24 cm³ KOH 0,0543 N; Equivalent gramme:135

28,6 mg(XIX); 3,95 cm³ KOH 0,0543 N; Equivalent gramme:133.

Par potentiométrie en solution dans l'alcool à 50 °/o on observe un seul point d'équivalence.

182,5 mg(XIX); 19 cm³ NaOH 0,0875 N; Equivalent gramme:110.

1.32.E1 - Action du monochlorure de soufre sur l'acide malonique.

On chauffe pendant trois jours à reflux un mélange de 100 g d'acide malonique, 14 g de monochlorure de soufre et quelques mg de poudre de fer dans 100 cm³ d'éther. Le dégagement d'acide

chlorhydrique commence seulement après une heure de chauffage et reste très lent. Lorsque la réaction est terminée, on filtre la solution et évapore l'éther sous vide, Le résidu solide est dissous dans l'acétate d'éthyle et la solution obtenue traitée au charbon actif. Par addition d'éther de pétrole et amorçage à l'aide de quelques cristaux de l'acide (XIX) on provoque la cristallisation. On répète cette opération deux fois. Le solide blanc obtenu a un spectre infra-rouge identique à celui de l'acide(XIX).

F = 182-195° (décomp.).

Analyse. $C_4H_4O_4S_4$:	Calc. °/₀ :	C	19,66	H	1,65
	Tr. :		19,97		1,67

1.32.E2 - Lorsque la réaction est effectuée sans fer, et en opérant sur des quantités doubles, on obtient 6 g de produit insoluble dans l'acétate d'éthyle, purifié par dissolution dans un mélange d'acétone et d'acétate d'éthyle et précipitation par l'éther de pétrole.

F = 195-205° (décomp.). Rdt = 26 °/₀.

Masse moléculaire : Calculée : 244,34. Trouvée : 253.

Analyse. $C_4H_4O_4S_4$:	Calc. °/₀ :	C	19,66	H	1,65
	Tr. :		20,43		1,74.

1.33.E1 - Ester méthylique (XX).

On ajoute à une solution de 2,4 g de l'acide (XIX) dans 30 cm^3 d'éther une solution de 1,1 g de diazométhane (65) dans 40 cm^3 d'éther (quantité théorique nécessaire 0,83 g CH_2N_2). Pendant l'addition on constate un dégagement d'azote, ainsi que la précipitation d'un composé qui parait solide. A la fin de la réaction la solution est légèrement jaune. Le produit formé est en réalité un liquide sirupeux, soluble dans l'acétone et le benzène , peu soluble dans l'alcool et l'éther. Il a été impossible de le cristalliser.

1.33.E2 - Action de l'aniline sur l'ester (XX).

On chauffe pendant 1/4 d'heure à l'ébullition un mélange de 1,9 g du liquide précédent et de 5 cm^3 d'aniline. Par refroidissement on obtient un composé solide qui est lavé à l'éther et cristallisé deux fois dans l'alcool (0,7 g) : aiguilles jaune d'or.

A partir des eaux mères on peut en isoler une nouvelle fraction pesant 0,5 g.

F = 141°. Rdt = 34 °/₀.

Masse moléculaire : Calculée : 256,32. Trouvée : 262.

Analyse. $C_{14}H_{12}N_2OS$:	Calc. °/₀ :	C 65,59	H 4,72	N 10,93
	Tr. :	65,60	4,77	11,29

1.33.E3 - Essai de préparation de la tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxanilide-3,6 (XXII).

On chauffe à reflux pendant 30 minutes un mélange de 1 g de tétrathianne (XIX) et de 5 cm³ de chlorure de thionyle. Après élimination sous vide du chlorure de thionyle en excès il reste un liquide rouge fumant à l'air, qui est repris par l'éther puis traité à 0° par une solution de 1,6 g d'aniline dans l'éther. Le précipité formé est filtré, lavé à l'éther, puis à l'eau chaude. (0,9 g). Le corps obtenu, peu soluble, est purifié par cristallisation dans l'acétone. Pour éviter d'utiliser un trop grand volume de solvant, on réalise cette opération dans un extracteur de Soxhlet. Elle est répétée 3 fois et conduit à des cristaux blancs. Au lieu de l'anilide attendue on obtient la trithiolanne-1,2,4 dicarboxanilide-3,5 (XXI).

F = 189-205° (décomp.). Rdt = 60 °/₀.

Analyse. $C_{16}H_{14}N_2O_2S_3$:	Calc. °/₀ :	C 53,01	H 3,89	S 26,54
	Tr. :	52,94	4,07	27,18.

A partir des eaux mères initiales et de l'éther de lavage on peut isoler 100 mg d'un composé jaune, cristallisé en aiguilles dans l'éther puis dans l'alcool éthylique, identique à la thiooxamide (XI). F = 143°.

Analyse. $C_{14}H_{12}N_2OS$:	Calc. °/₀ :	C 65,59	H 4,72
	Tr. :	65,73	4,80

1.33.E4 - Terthiodiacétanilide (XXIII).

On traite par 1,7 g de bichlorure de soufre une suspension de 5 g d'anilide thioglycolique (64) dans 50 cm³ d'éther. On chauffe à reflux pendant 1/2 heure. Le solide formé est filtré, lavé à l'éther puis cristallisé d'abord dans l'acétone, ensuite dans l'alcool éthylique (2 g). Il se présente sous forme d'aiguilles blanches.

F = 145-153°. Rdt = 36 °/₀.

Analyse. $C_{16}H_{16}N_2O_2S_3$:	Calc. °/₀ :	C	52,72	H	4,43
	Tr. :		52,71		4,52

Son spectre infra-rouge est différent de celui du trithiolanne (XXI).

1.33.E5 - Tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxanilide-3,6 (XXII).

La monoanilide malonique est préparée d'après CHATTAWAY et OLMSTED (18). On ajoute 9 g de monochlorure de soufre à une suspension bouillante bien agitée de 9 g de monoanilide malonique dans l'éther. On poursuit le chauffage à reflux pendant 6 heures. Le produit solide obtenu est filtré, lavé à l'éther puis à l'acétone, à chaud. Le résidu blanc est cristallisé 2 fois dans l'acétone en utilisant un extracteur de Soxhlet. Il se présente sous forme de petite plaquettes blanches.

F = 180-186° (décomp.)

Analyse. $C_{16}H_{14}N_2O_2S_4$:	Calc. °/₀ :	C	48,70	H	3,58
	Tr. :		48,00		3,69

Un échantillon a été cristallisé dans le nitrobenzène.

Le corps obtenu est identique au trithiolanne (XXI).

F = 195-199°.

Analyse. $C_{16}H_{14}N_2O_2S_3$:	Calc. °/₀ :	C	53,01	H	3,89	N	7,72
	Tr. :		52,90		3,78		7,47

1.33.E6 - Quaterthiodiacétanilide (XXIV).

On chauffe à reflux pendant 1/2 heure un mélange de 2 g d'anilide de l'acide thioglycolique (64) et de 0,8 g de monochlorure de soufre dans 50 cm^3 d'éther. Le solide formé est filtré, lavé à l'éther (1,9 g) et cristallisé deux fois dans l'acétone. On obtient des plaquettes blanches.

F = 129-130°. Rdt = 80 °/₀.

Analyse. $C_{16}H_{16}N_2O_2S_4$:	Calc. °/₀ :	C	48,46	H	4,07
	Tr. :		48,32		3,91

Le spectre infra-rouge de ce composé est différent de celui de (XXII).

1.34.E1 - Action du monochlorure de soufre sur la diamide malonique.

On chauffe à reflux avec agitation une suspension de 6 g de diamide malonique dans 100 cm³ d'éther, en présence de 9 g de monochlorure de soufre. On constate un léger dégagement d'acide chlorhydrique ; le chauffage est maintenu pendant quatre jours. On obtient ainsi, après filtration et lavage à l'éther, 10,5 g de produit peu soluble dans les solvants usuels, fondant vers 190°. Par cristallisation dans l'acétone en utilisant un appareil de Soxhlet, puis dans le dioxanne on obtient des cristaux blancs, F = 212° (décomp.). Les pourcentages de carbone et d'hydrogène trouvés à la suite de plusieurs analyses ne sont pas cohérents.

2.1.E1 - Thio-2,2' bis(oxo-3 butyranilide) (XXV).

On traite une suspension de 15 g d'acétylacétanilide dans 200 cm³ d'éther à la température ordinaire, par 4,5 g de bichlorure de soufre. L'acétylacétanilide se dissout, puis un nouveau précipité se forme. On agite le mélange pendant une heure à la température ordinaire. Le solide formé est filtré, lavé à l'éther (12 g), puis cristallisé deux fois dans l'acétone et deux fois dans le benzène.

F = 142° (décomp.). Rdt = 75 %.

Masse moléculaire : Calculée : 384,44. Trouvée : 366.

Analyse. $C_{20}H_{20}N_2O_4S$:	Calc. % :	C 62,48	H 5,24	S 8,34	Cl 0
	Tr. :	62,26	5,13	7,95	0

2.1.E2 - Diacétyl-2,4 dithiétanne-1,3 dicarboxanilide-2,4 (XXVI).

On agite pendant 1/4 d'heure à la température ordinaire un mélange de 3,5 g d'acétylacétanilide et de 2,1 g de bichlorure de soufre. On porte ensuite l'éther à l'ébullition pendant 1 heure 1/2. Le produit solide formé, filtré, puis lavé à l'éther pèse 3 g. On le cristallise deux fois dans l'acétone où il est peu soluble.

F = 161-175°.

Masse moléculaire : Calculée : 414,50 Trouvée : 340 (la solution de (XXVI) dans le phénol, jaunit pendant la détermination de la masse moléculaire).

Analyse. $C_{20}H_{18}N_2O_4S_2$:	Calc. % :	C 57,95	H 4,38
	Tr. :	57,88	4,46

2.2.E - Dithiétanne-1,3 tétracarboxanilide-2,2,4,4 (XXVIII).

On ajoute 2,1 g de bichlorure de soufre à une suspension de 5 g de dianilide malonique dans 50 cm³ d'éther et chauffe ce mélange à reflux pendant une heure. Après une nuit, la phase solide est filtrée et lavée à l'éther (5,2 g). Le produit obtenu est très insoluble dans les solvants usuels. On l'extrait pendant 4 jours dans un soxhlet par l'acétone.

Le solide restant dans la cartouche est analysé. Nous avons également effectué des analyses sur un échantillon cristallisé dans le dioxanne et sur un échantillon cristallisé dans le nitrobenzène.

F = 180-190° (décomp.). Rdt. : 94 °/₀.

Analyse. $C_{30}H_{24}O_4N_4S_2$:	Calc. °/₀ :	C	63,36	H	4,26	N	9,85	S 11,28
lavé à l'acétone	Tr. :		63,38		4,24		9,96	10,17
crist. dioxanne	:		62,96		4,30		-	-
crist. nitrobenzène	:		62,54		4,28		-	-

3.1.E1- Diacétyl-3,5 trithiolanne-1,2,4 dicarboxanilide-3,5 (XXXVII).

On traite une suspension de 10 g d'acétylacétanilide dans 100 cm³ de benzène par 3 g de bichlorure de soufre, à la température ordinaire et en agitant. L'acétylacétanilide se dissout, puis le sulfure (XXV) précipite. On ajoute alors, en agitant, 4 g de bichlorure de soufre et porte le mélange, qui est redevenu homogène, à 50-60°, jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, puis pendant 10 minutes, à 80°. On laisse refroidir en maintenant l'agitation. Il se forme un précipité cristallin qui est filtré, lavé au benzène (6 g). On le cristallise trois fois dans l'acétone.

F = 151-156° (décomp.). Rdt = 48 °/₀.

Analyse. $C_{20}H_{18}N_2O_4S_3$:	Calc. °/₀ :	C	53,79	H	4,06
	Tr. :		53,73		3,94

3.1.E2 - En utilisant d'abord le monochlorure de soufre puis le bichlorure, nous n'avons pu caractériser que le disulfure (IX).

3.2.E - Diacétyl-3,5 trithiolanne-1,2,4 bis (p-méthylcarboxanilide)-3,5, (XXXVIII).

On ajoute, à la température ordinaire et en agitant, 2,7 g

de bichlorure de soufre à une suspension de 10 g de p-toluidide de l'acide acétyl acétique. On chauffe légèrement pour terminer la réaction, puis on traite le sulfure formé par 3,5 g de monochlorure de soufre, au bain marie. La solution homogène obtenue ne cristallise pas par refroidissement. On lui ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à formation d'un trouble et on la maintient au réfrigérateur pendant quinze jours. Le précipité formé est filtré et lavé à l'éther (5,5 g).

On le cristallise trois fois dans le benzène : cristaux blancs.

F = 158-162°. Rdt = 44 °/₀.

Masse moléculaire : Calculée : 474,61. Trouvée : 432.

Analyse. $C_{22}H_{22}N_2O_4S_3$:	Calc. °/₀ :	C	55,67	H	4,67
	Tr. :		55,37		4,48.

* * *

CONCLUSION

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'action du monochlorure de soufre sur quelques composés à méthylène actif.

Nous avons pu montrer que les "dithiocétones" décrites par NAIK étaient en réalité des dérivés du tétrathianne-1,2,4,5.

Leur structure a été prouvée par les observations suivantes :

1°) La réaction se fait en deux étapes et par l'intermédiaire d'un disulfure qui, dans certains cas, a été isolé.

2°) Les masses moléculaires des produits obtenus ont des valeurs correctes ; elles ne conviennent pas pour les dithiocétones.

3°) Les spectres infra-rouges sont en accord avec les structures proposées.

4°) Par dégradation de la diéthoxycarbonyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxamide-3,6 on obtient l'acide tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxylique-3,6 dont les propriétés ont été étudiées.

Nous avons étudié l'action de l'aniline sur quelques-uns des composés obtenus.

Le bichlorure de soufre conduit d'une manière analogue à des dérivés du dithiétanne-1,3.

Par action successive du bichlorure, puis du monochlorure de soufre sur l'anilide et la p-toluidide de l'acide acétylacétique nous avons pu enfin obtenir des composés contenant le cycle trithiolanne-1,2,4.

Les réactions étudiées permettent d'accéder facilement à trois types d'hétérocycles sulfurés peu connus.

* *

*

INDEX

		Page	§
$C_4H_4O_4S_4$	Acide tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxylique-3,6	37,38,39	1.31.E2,E3 1.32.E1,E2
$C_4H_6Cl_2N_2O_2S$	N,N'-thio bis(chloracétamide)	31	1.1.E3
$C_6H_8O_4S_4$	Diméthoxycarbonyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5	39	1.33.E1
$C_{10}H_{14}N_2O_6S_4$	Diéthoxycarbonyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxamide-3,6	37	1.31.E1
$C_{12}H_{12}ClNO_3S_2$	Acétyl bithio-2 chloro-2 oxo-3 butyranilide	31	1.1.E2
$C_{12}H_{13}NO_3S_2$	Acétyl bithio-2 oxo-3 butyranilide	30	1.1.E1
$C_{14}H_{12}N_2OS$	Thio oxanilide	34,40	1.21.E7 1.33.E2,E3
$C_{16}H_{14}N_2O_2S_3$	Trithiolanne-1,2,4 dicarboxanilide-3,5	40,41	1.33.E3,E5
$C_{16}H_{14}N_2O_2S_4$	Tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxanilide-3,6	41	1.33.E5
$C_{16}H_{16}N_2O_2S_3$	Terthio diacétanilide	40	1.33.E4
$C_{16}H_{16}N_2O_2S_4$	Quaterthio diacétanilide	41	1.33.E6
$C_{20}H_{16}N_4O_8S_4$	Diacétyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 bis(nitro carboxanilide)-3,6	35	1.21.E9
$C_{20}H_{18}N_2O_4S_2$	Diacétyl-2,4 dithiétanne-1,3 dicarboxanilide-2,4	42	2.1.E2
$C_{20}H_{18}N_2O_4S_3$	Diacétyl-3,5 trithiolanne-1,2,4 dicarboxanilide-3,5	42	3.1.E1
$C_{20}H_{18}N_2O_4S_4$	Diacétyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 dicarboxanilide-3,6	31,32,33	1.21.E1,E3 E4,E5
$C_{20}H_{20}N_2O_4S$	Thio-2,2' bis(oxo-3 butyranilide)	42	2.1.E1
$C_{20}H_{20}N_2O_4S_2$	Bithio-2,2' bis(oxo-3 butyranilide)	32	1.21.E2
$C_{20}H_{20}N_2O_4S_4$	Quaterthio-2,2' bis(oxo-3 butyranilide)	34	1.21.E7,E8

$C_{22}H_{22}N_2O_4S_3$	Diacétyl-3,5 trithiolanne-1,2,4 bis(p-méthyl carboxanilide)-3,5	42	3.2.E
$C_{22}H_{22}N_2O_4S_4$	Diacétyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 bis(o-méthyl carboxanilide)-3,6	36	1.22.E_3
$C_{22}H_{22}N_2O_4S_4$	Diacétyl-3,6 tétrathianne-1,2,4,5 bis(p-méthyl carboxanilide)-3,6	36	1.22.E_4
$C_{22}H_{24}N_2O_4S_2$	Bithio-2,2' bis(oxo-3 o-méthylbutyranilide)	35	1.22.E_1
$C_{22}H_{24}N_2O_4S_2$	Bithio-2,2' bis(oxo-3 p-méthylbutyranilide)	35	1.22.E_2
$C_{30}H_{24}N_4O_4S_2$	Dithiétanne-1,3 tétracarboxanilide-2,2,4,4	42	2.2.E

BIBLIOGRAPHIE

1 - A. ANGELI, F. MAGNANI - Gazz. chim. ital.,1894, 24, I, 342

2 - F. ASINGER, M. THIEL - Angew. Chem.,1958, 70, 372, 682

3 - F. ASINGER, M. THIEL, G. LIPFERT - Ann. Chem.,1959, 627, 195

4 - W. AUTHENRIETH - Ber.,1887, 20, 373

5 - A. BARONI - Atti. Accad. nazion. Lincei, R.C.CL, Sci, fis, mat, nat.,1932, 16, 253

6 - E. BAUMANN, E. FROMM - Ber.,1889, 22, 1035

7 - L. J. BELLAMY - The Infrared Spectra of complex Molecules Methuen et Co Ltd. (London) 1st Ed. 1954. pag. 123

8 - L. J. BELLAMY - Ibid. pag. 185-189

9 - L. J. BELLAMY - Ibid. pag. 288

10 - I. BLOCH, F. HÖHN, G. BUGGE - Journ. prakt. Chem.,1910, [2], 82, 473

11 - H. BÖHME, M. CLEMENT - Ann. Chem.,1951, 576, 61

12 - H. BÖHME, H. PFEIFER, E. SCHNEIDER - Ber.,1942, 75, 900

13 - J. BONGARTZ - Ber.,1886, 19, 2183

14 - R. BOURDON - Bull. Soc. chim.,1958, 722

15 - K. BUCHKA, CH. SPRAGUE - Ber.,1889, 22, 2541

16 - E. CAMPAIGNE, W. B. REID - J. org. Chem.,1947, 12, 807

17 - E. CAMPAIGNE, W. REID - J. amer. chem. Soc.,1946, 68, 769

18 - F. D. CHATTAWAY, J. M. D. OLMSTED - J. chem. Soc.,1910, 97, 93

19 - T. L. CLAIRNS, G. L. JONES, A. W. LARCHAR - J. amer. chem. Soc.,1952, 74, 3982

20 - CH. et A. COMBES - Bull. Soc. chim.,1892, 7, 760

21 - A. DESLISLE - Ber.,1887, 20, 2008; 1889, 22, 306

22 - C. ENGLER - Ber.,1878, 11, 930, voir H. BERGREEN, Ber.,1888, 21, 337

23 - H. FASBENDER - Ber.,1887, 20, 460

24 - F. FEHER - Angew. Chem.,1955, 67, 342

25 - A. FREDGA - Ark.Kemi, Mineral.Geolog., 1947, 25B, N:08, 1
Ibid 26A, N:04, 1
Ark.Kemi, 1949, 1, 197.

26 - A. FREDGA - Acta chem. scand., 1958, 12, 891
27 - E. FROMM - Ber.,1908, 41, 3644
28 - E. FROMM, H. HÖLLER - Ber.,1907,40, 2978
29 - E. FROMM, G. MANGLER - Ber.,1901, 34, 204
30 - E. FROMM, P. ZIERSCH - Ber.,1906, 39, 3599

31 - B. GROTH - Thèse Univ. Uppsala 1926, voir F. ASINGER Réf. 3
32 - B. M. GUPTA - J. chem. Soc.,1921, 119, 303
33 - M. HAUPTSCHEIN, M. BRAID - J. amer. chem. Soc.,1958, 80, 853
34 - B. HOLMBERG - Ann. chem.,1908, 359, 81
35 - HOUBEN-WEYL - Methoden der organischen Chemie, IV Auflage Georg Thieme Verlag (Stuttgart) 1955, 9, 87
36 - HOUBEN-WEYL - Ibid. 1958, 11/2, 747
37 - HOUBEN-WEYL - Ibid. 1955, 3/1, 346
38 - HOUBEN-WEYL - Ibid. 1952, 8, 431-32
39 - HOUBEN-WEYL - Ibid. 1955, 9, 738
40 - HOUBEN-WEYL - Ibid. 1955, 9, 737

41 - J. I. JONES, W. KYNASTON, J. L. HALES - J. chem. Soc.,1957, 614
42 - E. B. KNOTT - J. chem. Soc.,1955, 916
43 - H. P. KOCH - J. chem. Soc.,1949, 398
44 - A. I. KRETOV, I. F. KOMMISSAROV - J. gen. chem. (URSS), 1935, 5, 388 - C.A. 1935, 29, 6207
45 - P. V. LAAKSO - Suomen Kemistil.,1945, 18B, 19
46 - T. LOWRY, G. JESSOP - J. chem. Soc.,1931, 326
47 - F. MAGNANI - Gazz. chim. ital.,1893, 23, II, 415
48 - B. MAGNUSSON - Angew. Chem.,1960, 72, 38, Acta chem. scand. 1959, 13, 1031
49 - K. H. MEYER - Ber.,1912, 45, 2853; 1914, 47, 830
50 - K. G. NAIK - J. chem. Soc.,1921, 119, 379

51 - K. G. NAIK - J. chem. Soc.,1921, 119, 1231
52 - K. G. NAIK - M. D. AVASARE - J. chem. Soc.,1922, 121, 2592
53 - K. G. NAIK , Y. N. BHAT - Quart. J. indian chem. Soc.,1927, 4, 525
54 - K. G. NAIK , G. V. JADHAV - Ibid. 1926, 3, 260
55 - K. G. NAIK , C. S. PATEL - Ibid. 1924, 1, 27
56 - K. G. NAIK , V. D. THOSAR - J. indian chem. Soc.,1932, 9, 471
57 - K. G. NAIK , S. A. VAISHNAV - Ibid. 1936, 13, 25

58 - ORGANIC SYNTHESES - 1951, 31, 106
59 - B. RADTHKE - Ann. chem.,1873, 167, 195
60 - A. SCHÖNBERG, O. SCHÜTZ, S. NICKEL - Ber.,1928, 61, 2175

61 - H. STAUDINGER, H. FREUNDENBERGER - Ber.,1928, 61, 1836
62 - H. STETTER - Angew. Chem.,1954, 66, 225
63 - V. VAILLANT - Bull. Soc. chim.,1894,[3], 11, 1149
64 - J. A. VAN ALLEN - J. amer. chem. Soc.,1947, 69, 2914
65 - A. I. VOGEL - A Text book of Practical organic Chemistry , Longmans, Green et Co., (London) 3d Ed. 1956, pag. 969
66 - I. WISLICENUS - Zeitschrift für Chemie,1869, 324
67 - H. WOLFF, A. OTT - Ber.,1903, 36, 3721
68 - P. YATES, D. R. MOORE - J. amer. chem. Soc.,1958, 80, 5577

VU
Le Président du Jury,

N.LOZAC'H

VU
Le Doyen,

N.LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER
Caen, le

Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE